



Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de Plasmons de Surface : optimisation pour la détection d'espèces chimiques

Karla Balaa

► To cite this version:

Karla Balaa. Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de Plasmons de Surface : optimisation pour la détection d'espèces chimiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, 2007. Français. NNT: . tel-00291177

HAL Id: tel-00291177

<https://theses.hal.science/tel-00291177>

Submitted on 27 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NANTES

ÉCOLE DOCTORALE

**SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATERIAUX**

Année : 2007

Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

Présentée et soutenue publiquement par

Karla BALAA

le 16 février 2007

à l'Université de Nantes

**Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de
Plasmons de Surface : optimisation pour la détection
d'espèces chimiques**

Jury

Président

M. LEFRANT Serge, Professeur d'Université, NANTES

Rapporteurs

M. BARCHIESI Dominique, Professeur d'Université, TROYES

M. HUMBERT Bernard, Professeur d'Université, NANCY

Examineurs

M. LOUARN Guy, Maître de Conférences, NANTES

M. MINEA Tiberiu, Chargé de Recherche CNRS, ORSAY

M. BOUKHERROUB Rabah, Directeur de Recherche CNRS, VILLENEUVE D'ASCQ

Directeur de Thèse : M. Guy LOUARN

Laboratoire : Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes

Composante de rattachement du directeur de thèse : Ecole polytechnique, Université de Nantes

Co-encadrant : M. Tiberiu MINEA

Laboratoire : Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas - Orsay

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein de l'institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) de l'Université de Nantes ; il a été dirigé par Monsieur Guy Louarn et co-encadré par Monsieur Tibériu Minea ; je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et toute ma reconnaissance pour leur encadrement.

Je remercie Messieurs Dominique Barchiesi et Bernard Humbert pour m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse. Je remercie également Monsieur Rabah Boukherroub pour avoir examiné mon travail, ainsi que Monsieur Serge Lefrant pour avoir présider le jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Olivier Chauvet, directeur de l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures de l'IMN, pour son accueil au sein de l'équipe, ses conseils et les discussions enrichissantes.

Je remercie toutes les personnes, secrétaires, techniciens, ingénieurs et chercheurs au sein du laboratoire, qui m'ont accordé leur aide avec beaucoup de compétence, patience et enthousiasme, en particulier Messieurs Alain Barreau, David Albertini, Guirec Ollivier, Vincent Fernandez, Jean-Yves Mevellec, Jean-Charles Ricquier et Mesdames Marie-Paule Besland, Annie Simon, Françoise Lari ...

Mon séjour en France a été financé par le Conseil National de la recherche Scientifique Libanais (CNRS-L) ; je présente mes sincères remerciements à son secrétaire général Monsieur Mouin Hamzé et le responsable du programme des bourses Monsieur Charles Tabet.

Je ne saurais oublier tous mes collègues et mes amis au labo, Diyana, Eloise, Malak, Tahereh, Florian, Jean Marc, Sadia, Martin, Aurélien, Stéphane, Cedric, Mohammed, Cristian, Xao-Hua, Chih-Wen... Et les anciens doctorants auxquels je pense souvent, Pierre, Lotfi et Mélissa. Un énorme merci à Fady, Stefanos, Julien et à toi Marc parce que tu étais présent pour me donner le soutien et l'aide à accomplir cette thèse ; même si ce n'était pas toujours simple, je te remercie pour le très bon moment qu'on a partagé durant ces années.

Je pense aussi à mes amis au Liban et à mes amis en France, spécialement les « voisins », (Benoît, Erell, Myriam, Alex, Fred, Vincent, Caro, Guillaume et Laurent) et les délicieux moments culinaires passés ensemble.

Je dédie ce mémoire à ma famille que j'aime tant.

Sommaire

INTRODUCTION

1

CHAPITRE I : RESONANCE PLASMONS DE SURFACE : ORIGINE ET APPLICATIONS

I.1 – INTRODUCTION	6
I.2 – ONDES EVANESCENTES ET PLASMONS	7
I.2.1 – Quelques dates clés	7
I.2.2 – Plasmon-polariton et plasmon de surface	8
I.3 – LE METAL PARFAIT	9
I.3.1 – Modèle de Drude (P. Drude, 1900)	9
I.3.2 – Fonction diélectrique du métal parfait	10
I.3.3 – Dispersion spectrale et fréquence de plasmons	11
I.3.4 – Perte d'énergie et fréquence plasmons	13
I.3.5 – Transition hybride et théorie quantique	14
I.4 – GAZ D'ELECTRONS DANS UN ESPACE SEMI-INFINI :	
PLASMONS DE SURFACE	16
I.4.1 – Relation de dispersion des plasmons de surface	16
I.4.2 – Extension spatiale et longueur de propagation des PS	19
a) <u>Extension spatiale suivant la direction transverse à l'interface (Oz)</u>	19
b) <u>Longueur de propagation le long de l'interface (Ox)</u>	21
I.4.3 – Choix du métal	22

I.5 — TECHNIQUES OPTIQUES DE COUPLAGE	22
I.5.1 — Relation de couplage	22
I.5.2 — Description des différents modes de couplage entre PS et lumière	24
a) <u>Couplage par prisme ou fibre optique (mode ATR)</u>	24
b) <u>Couplage par réseau de diffraction et par la rugosité</u>	27
c) <u>Couplage directionnel dans un guide d'onde</u>	28
d) <u>Pointe champ proche</u>	29
I.6 — APPLICATIONS DU PRINCIPE SPR	29
I.6.1 — SPR pour la microscopie et l'investigation des interfaces et surfaces	30
I.6.2 — SPR pour la photonique	31
I.6.3 — SPR pour la détection et les mesures biochimiques	31
I.7 — CONCLUSION	33
Références	34

CHAPITRE II : MISE EN OEUVRE DES CAPTEURS SPR À FIBRE OPTIQUE
--

II.1 — INTRODUCTION	38
II.2 — GÉNÉRALITÉS SUR LES FIBRES OPTIQUES	38
II.3 — CAPTEUR À FIBRE OPTIQUE (CFO)	40
II.3.1 — Définition	40
II.3.2 — Avantages des capteurs à fibre optique	40
II.3.3 — Architectures des CFO	41
II.3.4 — Configurations des capteurs SPR à base de fibres optiques	42
II.4 — RÉALISATION DE CAPTEURS SPR À FIBRES OPTIQUES	46
II.4.1 — Choix des fibres	47
II.4.2 — Dénudage et gravure des fibres	48

II.4.3 — Métallisation des fibres	51
a) <u>Métallisation par évaporation thermique (effet joule)</u>	52
Epaisseur du dépôt métallique	53
Rugosité du dépôt métallique	55
b) <u>Métallisation par pulvérisation cathodique</u>	57
II.5 — FONCTIONNALISATION DES SURFACES : GREFFAGE DE MOLÉCULES AUTO-ASSEMBLÉES (SAM)	59
II.5.1 — Caractérisation RAMAN	60
II.5.2 — Caractérisation par spectroscopie photoélectronique (XPS)	62
a) <u>Fibre thiolisée au 1-dodecanthiol</u>	63
b) <u>Fibre thiolisée à la Cystéamine</u>	65
II.6 — CONCLUSION	68
Références	69

<p>CHAPITRE III : MESURES EXPERIMENTALES DE LA RÉSONANCE PLASMONS DE SURFACE : DISPOSITIF ET RESULTATS</p>

III.1 — INTRODUCTION	73
III.2 — DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX	73
III.2.1 — Equipements et configuration expérimentale	73
III.2.2 — Protocole de mesures	77
III.2.3 — Préparation des solutions tests	79
III.3 — MESURES EXPERIMENTALES SUR FIBRES OPTIQUES	80
III.3.1 — Généralités sur la caractérisation des capteurs SPR	80
a) <u>La sensibilité</u>	80
b) <u>La limite de détection ou résolution</u>	81
c) <u>La gamme de fonctionnement du capteur</u>	81
III.3.2 — Etude de la réponse spectrale d'un capteur	82

III.3.3 — Etude de la sensibilité des capteurs en fonction de l'épaisseur de la couche métallique	83
a) <u>Couche métallique d'argent</u>	83
b) <u>Couche métallique d'or</u>	85
III.3.4 — Détermination de la sensibilité et de la limite de détection des capteurs métallisés	86
a) <u>Capteur à base d'argent</u>	86
b) <u>Capteur à base d'or</u>	87
c) <u>Comparaison entre les sensibilités des capteurs métallisés à l'argent et à l'or</u>	88
III.3.5 — Influence de la longueur sensible	91
III.3.6 — Stabilité du capteur	91
a) <u>Hystérésis de la réponse du capteur</u>	92
b) <u>Evolution de la sensibilité avec le temps</u>	92
c) <u>Fonctionnalisation et stabilisation dans le temps</u>	94
III.4 — CONCLUSION	96
Références	97

CHAPITRE IV : MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE CAPTEURS SPR À BASE DE FIBRE OPTIQUE

IV.1 — INTRODUCTION	99
IV.2 — REFLECTANCE DE SYSTEMES MULTICOUCHES : APPROCHE THEORIQUE	100
IV.2.1 — Coefficients de <i>Fresnel</i> et réflectance	100
IV.2.2 — Modèle de Krestchman-Raether	102
IV.2.3 — Formulation matricielle du calcul de la réflectance dans un milieu multicouche	105
IV.3 — MODELISATION DU CAPTEUR SPR A FIBRE OPTIQUE	106
IV.3.1 — Quelques hypothèses et précisions	106
IV.3.2 — Calcul de la puissance transmise au travers la fibre	107
IV.3.3 — Caractéristiques optiques des différents milieux considérés	109

IV.4 — CARACTERISATIONS NUMERIQUES DE CAPTEURS SPR	112
IV.4.1 — Réponse SPR d'un capteur à fibre optique	112
IV.4.2 — Indice de réfraction de la fibre n_c	113
IV.4.3 — Ouverture numérique et angle critique	114
IV.4.4 — Diamètre du cœur de la fibre optique	115
IV.4.5 — Longueur sensible	117
IV.4.6 — Epaisseur de la couche métallique	118
a) <u>Film d'Argent</u>	120
b) <u>Dépôt d'Or</u>	121
c) <u>Comparaison résultats expérimentaux –simulations numériques</u>	122
IV.4.7 — Nature du métal	123
IV.4.8 — Sensibilité théorique	124
IV.5 — DETECTION DE MOLECULES ABSORBANTES	126
IV.5.1 — Constante diélectrique et polarisabilité	126
IV.5.2 — Résultats expérimentaux sur une solution de polymère	130
IV.5.3 — Simulation numérique SPR d'une solution absorbante	131
IV.6 — DETECTION DE COUCHES ORGANIQUES ADSORBEES EN SURFACE DU CAPTEUR	134
IV.6.1 — Greffage d'une couche organique : étude stationnaire	135
IV.6.2 — Greffage d'une couche organique : étude transitoire	138
IV.6.3 — Prospectives sur les mesures temporelles	141
IV.7 — CONCLUSION	143
Références	144
 CONCLUSION GENERALE	 146

INTRODUCTION

Les capteurs chimiques sont en perpétuel développement sustenté par le besoin de détection de molécules chimiques et biologiques, avec pour objectif principal toujours d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité. Les domaines d'applications sont de plus en plus nombreux : l'industrie pour le contrôle et l'analyse de fuites ou le suivi de procédés, l'environnement pour contrôler les éventuelles dérapages industriels (polluants, pesticides) et la pollution générée par les activités humaines en générale, ou encore la médecine pour des analyses biologiques, détection de la présence de virus et de bactéries, caractérisation de brins d'ADN,.... La liste n'est évidemment pas exhaustive, nous pourrions citer aussi la sécurité pour la détection des agents chimiques et biologiques (toxines et bactéries), l'agroalimentaire, la recherche fondamentale, l'application domestique,...

Il existe aujourd'hui différents types de capteurs chimiques fondés sur des principes de détection très variés. Citons les capteurs électrochimiques, ampérométriques, interférométriques et plus particulièrement les capteurs optiques. Dans le domaine de la détection, ces derniers constituent une proportion de plus en plus importante aussi bien dans l'industrie, la biologie que dans la recherche. Ceux-ci peuvent être des capteurs de fluorescence ou bien d'ondes évanescentes. Il a une vingtaine d'années, les premiers capteurs à Résonance de Plasmons de Surface encore connus sous les initiales SPR pour *Surface Plasmon Resonance* firent leur apparition. Ils sont aujourd'hui très répandus dans le secteur biomédical. Néanmoins le coût des équipements et la nécessité de personnel qualifié freinent encore leur développement dans les autres secteurs tels que l'environnement et l'agroalimentaire.

Les premières études de détection réalisées par résonance plasmons de surface datent des années 1980 avec en particulier les travaux de C. Nylander et B. Liedberg [1]. Ces derniers ont exploité pour la première fois la configuration de *Kretschmann-Raether* [2] pour la détection de gaz et de biomolécules. Depuis, les capteurs SPR n'ont cessé de connaître un développement croissant grâce à leurs nombreux avantages. Citons par exemple, la capacité de mesure en temps réel des interactions moléculaires spécifiques avec une grande précision, la rapidité importante de la mesure et tout cela sans l'utilisation de marqueurs. Dès les premières études et les premières utilisations, les systèmes SPR ont été réalisés, avec des « coupleurs » massifs, notamment utilisant des systèmes à base de prisme, systèmes proposés dès les années '70 par A. Otto [3] et E. Kretschmann [4]. Les capteurs optiques SPR sont aujourd'hui bien identifiés parmi les autres types de transducteurs. Ils sont commercialisés par plusieurs firmes internationales avec en tête de proue la société Suédoise Biacore. Ils sont unanimement considérés comme des systèmes très sensibles, mais complexes et très coûteux.

Pour palier à cet état de fait, et d'une certaine manière contribuer à la « démocratisation » de ces capteurs, des recherches sont en cours dans plusieurs laboratoires de par le monde, autant universitaires qu'industrielles, pour adapter les développements réalisés pour les télécommunications sur les fibres optiques, afin d'y associer leurs avantages à ceux inhérents au phénomène hautement sensible de résonance de plasmons de surface SPR.

Cette association constitue le sujet de notre travail, à savoir les capteurs à fibre optique fondés sur la résonance de plasmons de surface. L'étude de ces dispositifs est particulièrement intéressante car elle permet de concilier à la fois l'aspect pratique de la réalisation des systèmes et l'aspect de recherche fondamentale au niveau de la compréhension du principe, qui soutenue par les simulations numériques des interactions avec les milieux analysés, permet de prédire leur comportement.

Le présent manuscrit est structuré en quatre chapitres.

Le premier chapitre regroupe différentes approches théoriques des plasmons de surface, leurs caractéristiques passant en revue les applications basées sur le phénomène de résonance et finissant par les domaines d'utilisation de ce principe pour la détection.

Le deuxième chapitre détaille la fabrication des capteurs à fibres optiques (CFO) que nous avons utilisés par la suite dans le travail. Il présente les étapes de construction et de traitement de surfaces ainsi leur caractérisation en vue d'application de capteurs de molécules à SPR.

Les deux chapitres suivants traitent la réponse des CFO à SPR ; l'un présente les résultats expérimentaux et l'autre expose la modélisation et l'étude numérique de ces mêmes capteurs.

Ainsi le troisième chapitre est consacré aux tests de ces capteurs élaborés. Il est consacré à l'étude paramétrique des capteurs métallisés à l'argent et à l'or (les métaux étant le siège du phénomène SPR). Nous y présentons l'effet de différents paramètres physiques ainsi que leur stabilité dans le temps.

Dans le chapitre quatre, nous présentons un modèle théorique pour simuler la réponse des capteurs. Cette étude numérique permet la comparaison entre les résultats de calcul et les mesures expérimentales du chapitre précédent permettant de valider le modèle et les capteurs réalisés. En deuxième partie du chapitre les simulations permettent d'étudier l'effet des paramètres supplémentaires. Nous étudions également numériquement l'application de ces capteurs pour des molécules absorbantes ou non absorbantes et nous présentons l'étude de dispositifs de détection sélectifs dans un système cinétique.

Nous clôturons ce mémoire en dressant un bilan général des points essentiels de cette thèse afin de terminer sur quelques perspectives proposées à la suite de ce travail.

Références

- [1] C. Nylander, B. Liedberg, T.Lind, Gas detection by means of surface plasmon resonance, Sensors and Actuators 3 (1982-1983) 79-88.
- [2] H. Raether, Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988).
- [3] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, Zeitschrift für Physik 216 (1968) 398-410.
- [4] E. Kretschmann, the determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons, Zeitschrift für Physik 241 (1971) 313-324.

CHAPITRE I
RESONANCE PLASMONS DE SURFACE :
ORIGINE ET APPLICATIONS

A trapped surface mode which has electromagnetic fields decaying into both media but which, tied to the oscillatory surface charge density, propagates along the interface.” R. J. Sambles

”We are dealing with a resonant excitation of a coupled state between the plasma oscillations and the photons” W. Knoll

I.1 — INTRODUCTION

Ce premier chapitre introductif est consacré à une approche théorique des plasmons en général et des plasmons de surface en particulier. Ces derniers sont reliés au principal phénomène physique exploité de notre travail.

Ce chapitre se veut, dans une première partie, didactique et c'est la raison pour laquelle quelques rappels ont été faits sur la physique des plasmons de volume. Nous trouverons plus de détails dans des ouvrages de physique du solide tels que les livres de C. Kittel [1], H. Raether [2], Y. Quéré [3], et J. Cazaux [4] pour n'en citer que quelques uns. Ces rappels permettront de mieux comprendre les processus physiques impliqués lorsque nous développerons ensuite les capteurs SPR (Surface Plasmon Resonance).

En effet, le principe même des capteurs SPR est fondé sur l'étude des plasmons de surface qui apparaissent à l'interface entre deux milieux, dont l'un est généralement un métal (au premier abord on parlera d'une interface plane). Comme nous le verrons, ils représentent des ondes particulières, solutions des équations de Maxwell. Ces ondes peuvent se propager parallèlement à l'interface, et l'amplitude du champ électromagnétique associé décroît exponentiellement en s'éloignant perpendiculairement de l'interface. Pour cette raison, ces ondes ainsi confinées sont souvent appelées ondes de surface. Ceci nous amènera à définir dans ce chapitre la profondeur de pénétration ou l'extension spatiale de ces ondes, « zone d'influence », particulièrement importante lors de l'étude des capteurs.

Nous discuterons aussi des caractéristiques que doit posséder le métal pour être un bon candidat dans les applications développées au cours de cette thèse. Nous pourrions ainsi justifier pourquoi l'or et l'argent ont été retenus pour les applications dans lesquelles le couplage plasmon de surface – lumière (domaine visible-proche infrarouge) est recherché. Pour aller plus loin sur l'origine de ces ondes de surface, nous développerons le problème électromagnétique de la propagation d'une onde à l'interface entre un milieu diélectrique et un milieu métallique parfait. Nous en déduisons la relation de dispersion qui relie la fréquence d'apparition du plasmon avec les caractéristiques spatiales du champ électromagnétique. En particulier, nous discuterons alors des conditions de couplage plasmon de surface – onde lumineuse et nous décrirons finalement les différentes méthodes pour y parvenir (méthodes de Kretschmann, Otto, corrugation de surface...). Enfin, nous terminerons ce chapitre par un très bref tour d'horizon des applications impliquant les plasmons de surface.

I.2 — ONDES EVANESCENTES ET PLASMONS

I.2.1 — Quelques dates clés

La mise en évidence des ondes évanescentes remonte à 1704, quand I. Newton observa la réflexion totale atténuée d'un faisceau lumineux sur la face d'un prisme, en mettant en contact ce dernier avec une lentille convergente. Par cette expérience, bien connue aujourd'hui, il découvrait ainsi le champ électromagnétique évanescent.

Bien plus tard, J. Zenneck (1907) et A. J. W. Sommerfeld (1909) démontrèrent (théoriquement) qu'une onde électromagnétique de radio fréquence apparaissait à l'interface de deux milieux lorsque l'un des deux est un métal ou un diélectrique absorbant et l'autre un milieu non absorbant. Puis, en 1939, U. Fano montra que les ondes électromagnétiques surfaciques à l'interface métal/air étaient évanescentes (leurs vecteurs d'ondes étant supérieurs à celui de l'onde incidente, les « Wood's Anomalies ») et qu'un réseau de diffraction pouvait augmenter le vecteur incident pour qu'il puisse se coupler avec l'onde électromagnétique surfacique [5].

Mais c'est en 1957 que R. H. Ritchie démontra théoriquement l'existence de plasmons transversaux à la surface d'un métal [6]. E. A. Stern et R. A. Ferrell en 1958 montrèrent, aussi théoriquement, le rôle du couplage d'un rayonnement électromagnétique avec les plasmons de surface à une interface métallique [7]. En particulier, ils calculèrent pour la première fois la relation de dispersion des ondes électromagnétiques à la surface d'un métal. En utilisant un faisceau électronique monocinétique, Powell et Swan (1960) observèrent expérimentalement l'excitation des plasmons de surface à une interface métallique [8]. A. Otto (1968) proposa, quant à lui, une configuration expérimentale fondée sur l'utilisation d'un prisme - nommée FTR (Frustrated Total Reflection) - mettant en évidence les plasmons de surface par leur couplage avec une onde électromagnétique [9]. E. Kretschmann (1971) modifia et simplifia ensuite la géométrie de Otto, en se basant sur une configuration dite ATR ('Attenuated Total Reflection') [10]. Jusqu'à nos jours, cette dernière géométrie reste la plus utilisée.

Dans les années qui suivirent, ce sujet connut un regain d'intérêt si l'on en croit le nombre important de publications qui y furent consacrées. L'intérêt fondamental a cependant fléchi dans les années 90 pour se reporter sur des études avec des objectifs plus appliqués, telle que la spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS) [11,12]. Encore plus récemment, le développement des techniques à sonde locale a permis d'approfondir les connaissances sur le sujet. Par la suite, des investigations systématiques amenèrent à la renaissance des recherches sur les plasmons de surface, en partie motivée par des applications émergentes dans des disciplines diverses (optoélectronique, capteur,...) que nous aborderons à la fin de ce chapitre.

I.2.2 — Plasmon-polariton et plasmon de surface

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électromagnétique, un couplage entre ce champ et la polarisation locale induite dans le matériau peut se produire. Cette excitation couplée est appelée *polariton* [1]. Lorsque le système polarisable est un gaz d'électrons libres, c'est à dire lorsque ce matériau est un métal ou présente un caractère métallique, le couplage se produit avec les oscillations électroniques collectives et quantifiées. On utilise alors le terme de plasmon-polariton ou plus simplement plasmon.

L'énergie de ces plasmons (de volume) est typiquement de l'ordre de 10 eV pour les métaux [1]. Signalons que les plasmons existent également dans les diélectriques. Ils constituent alors la quantification des oscillations du nuage d'électrons par rapport à l'ensemble des ions positifs et ils ont des énergies de l'ordre de 10 à 20 eV [1,13].

Dans la littérature, on distingue différents types de plasmons, à savoir les plasmons de volume, de surface (localisés et délocalisés), les plasmons 2D (e.g. Silver nanorods) et les plasmons 1D qui oscillent le long d'un fil quantique [14]. Concernant les plasmons de surface qui vont principalement nous intéresser, il faut distinguer :

- 1- Les plasmons de surface localisés.
- 2- Les plasmons de surface délocalisés.

Ces plasmons de surface – que l'on notera par la suite PS (ou SP en anglais) – sont des « excitation » de surface dont le champ électromagnétique diminue de façon exponentielle dans les milieux de part et d'autre de la surface et qui, relié à la densité locale de charge surfacique, peuvent se propager tout au long de la surface.

Les PS localisés sont générés au voisinage de formes diverses ou de particules de taille nanométrique constituant la surface rugueuse d'un métal ou d'un substrat. Les PS localisés sont donc caractéristiques d'une géométrie et d'une taille de corrugation. Ils sont radiatifs c'est à dire qu'ils peuvent être couplés directement avec la lumière [2]. La propriété importante des plasmons localisés est le confinement, responsable de l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage de la particule métallique ('hot spots'). Ceci est à la base de la théorie électromagnétique de l'effet SERS ('Surface-Enhanced Raman Spectroscopy') [15].

Les PS délocalisés, quant à eux, sont générés à l'interface des films métalliques lisses. Comme nous allons le voir, ils sont dits « non radiatifs » car ils ne peuvent se coupler spontanément avec une onde électromagnétique. Il sera alors nécessaire d'utiliser un « coupleur » et c'est ce que nous allons montrer dans la suite de ce chapitre.

I.3 — LE METAL PARFAIT

I.3.1 — Modèle de Drude (P. Drude, 1900)

Dès 1900, les scientifiques connaissaient déjà le rôle que jouaient les électrons libres dans les métaux, en particulier sur les propriétés électriques et ceci seulement 3 ans après leur découverte par J. J. Thomson (1897). Le concept développé dès lors était fondé sur la notion d'électrons libres sans interactions entre eux, s'animant dans un puits de potentiel constant, et soumis à la notion de temps de relaxation. Ce modèle, connu sous le nom de « modèle de Drude » a bien sûr été affiné, corrigé et approfondi au cours des années. En particulier la statistique utilisée de type Maxwell-Boltzmann pour les calculs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique des métaux, statistique issue de la théorie cinétique des gaz, s'est avérée inadaptée aux cas des électrons, et modifiée 30 ans plus tard par la statistique dite de Fermi-Dirac. Néanmoins le modèle de Drude demeurera à la base de nombreuses théories ultérieures de l'état métallique et malgré ses limitations (quid du champ magnétique par exemple), il reste aujourd'hui un modèle simple et illustrative pour l'étude et la prévision des propriétés optiques des métaux.

Ce modèle, idéal donc, considère le métal comme constitué d'un gaz d'électrons libres de densité N dans un réseau d'ions fixes pour assurer la neutralité du système [13]. Suite à une perturbation électromagnétique, $\vec{E} = E_0 \cdot e^{-i\omega t} \vec{u}$ de pulsation ω ($i = \sqrt{-1}$), les électrons vont s'écarter de leur position d'équilibre sous l'effet de la force électrostatique $\vec{F} = -e\vec{E}$ ($-e$ représente la charge de l'électron). Si à cette force, on oppose un terme de frottement lié au libre parcours moyen des électrons dans le réseau d'ions, terme qui s'écrit alors $\vec{F}_f = -(m^*/\tau)\vec{v}$ avec τ le temps de relaxation, m^* la masse effective de l'électron et \vec{v} la vitesse de l'électron selon la direction \vec{u} ; la position $u(\omega)$ des électrons peut alors être décrite par une équation différentielle du second ordre dont la solution est donnée par les équations I.1 et I.2 :

$$u(\omega) = R_e [\tilde{u}(\omega) \cdot e^{-i\omega t}] \quad \text{équation I.1}$$

avec $i = \sqrt{-1}$:

$$\tilde{u}(\omega) = \frac{e}{m} \times \frac{1}{(\omega^2 + i\omega/\tau)} \times E_0 \quad \text{équation I.2}$$

(Ici, un calcul simple montre qu'il est tout à fait justifié de négliger la force de Laplace $\vec{F}_{Lap} = -e \cdot (\vec{v} \wedge \vec{B})$ devant la force électrostatique)

Le courant de conduction \vec{j} de surface correspondant peut s'exprimer selon l'équation I.3 :

$$\vec{j} = -N \cdot e \cdot \vec{v} = \frac{Ne^2}{m} \frac{\vec{E}}{(\tau^{-1} + i\omega)} \quad \text{équation I.3}$$

I.3.2 — Fonction diélectrique du métal parfait

Les oscillations électroniques imposées par le modèle de Drude doivent satisfaire les équations locales de l'électromagnétisme, caractérisées par les 4 équations de Maxwell (équation I.4 en MKSA) :

$$\begin{aligned}\vec{\text{rot}} \vec{H} &= \vec{j} + \partial \vec{D} / \partial t \\ \vec{\text{rot}} \vec{E} &= -\partial \vec{B} / \partial t \\ \text{div} \vec{D} &= \rho \\ \text{div} \vec{B} &= 0\end{aligned}\tag{équation I.4}$$

Où \vec{E} représente le vecteur champ électrique (V/m), \vec{B} l'induction magnétique (Tesla), \vec{D} le vecteur déplacement électrique (C/m²) et \vec{H} le champ magnétique (A/m²). Rappelons que les deux dernières grandeurs sont introduites pour tenir compte des effets du champ sur la matière. Pour obtenir une détermination unique des champs vecteurs, nous devons alors introduire les équations suivantes dites « constitutives » (équation I.5) :

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu \cdot \vec{H} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{M} \\ \vec{j} &= \sigma \cdot \vec{E}\end{aligned}\tag{équation I.5}$$

avec ε la permittivité absolue (F/m), μ la perméabilité (H/m), σ la conductivité électrique (S/m), \vec{M} la polarisation magnétique, \vec{P} la polarisation électrique, ε_0 et μ_0 la permittivité et la perméabilité du vide respectivement.

En combinant ces différentes expressions, il vient l'équation d'onde suivante, déterminée pour un milieu non chargé ($\rho = 0$) (équation I.6) :

$$\Delta \vec{E} = \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}\tag{équation I.6}$$

Dans un milieu non magnétique $\mu = \mu_0$, constitué du gaz d'électrons libres du modèle de Drude, l'expression se simplifie pour prendre la forme de l'équation I.7 :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i \omega \left(i \omega \mu_0 \varepsilon_0 \vec{E} + \mu_0 \vec{j} \right)\tag{équation I.7}$$

Qui peut encore s'écrire ($\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1$) :

$$\Delta \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \left[1 + i \frac{Ne^2}{m \varepsilon_0} \cdot \frac{\tau}{\omega} \left(\frac{1}{1 - i \omega \tau} \right) \right] \cdot \vec{E}\tag{équation I.8}$$

Où l'on reconnaît l'équation de propagation classique de la lumière dans un milieu de constante diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}(\omega)$.

$$\Delta \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\varepsilon}(\omega) \cdot \vec{E} \quad \text{équation I.9}$$

avec

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + i \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \cdot \frac{\tau}{\omega} \left(\frac{1}{1 - i\omega\tau} \right) \quad \text{équation I.10}$$

On parlera alors de fonction diélectrique plutôt que de constante que l'on réservera aux diélectriques. Cette fonction $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ peut encore s'écrire en posant $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$ (où $\nu_p = \omega_p/2\pi$ est la fréquence de plasmon) et $\omega_\tau^2 = 1/\tau^2$, comme

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)} = \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2} \right] + i \left[\frac{\omega_p^2 \cdot \omega_\tau}{\omega(\omega^2 + \omega_\tau^2)} \right] \quad \text{équation I.11}$$

Rappelons que la partie réelle de la fonction diélectrique traduit le caractère inductif du milieu, et qu'elle peut être positive ou négative pour un métal, selon la pulsation. La partie imaginaire, quand à elle, traduit le caractère dissipatif du milieu (effet Joule) et elle est toujours positive.

I.3.3 — Dispersion spectrale et fréquence de plasmons

Le couplage entre l'onde électromagnétique incidente et les oscillations collectives des électrons sera appelé un plasmon-polariton. Ces oscillations doivent satisfaire l'équation locale de Maxwell Ampère (équation I.12) :

$$\vec{\text{rot}} \vec{H} = \vec{j} + \partial \vec{D} / \partial t = i\omega \times \tilde{\varepsilon}(\omega) \vec{E} \quad \text{équation I.12}$$

Comme il n'y a pas d'excitations magnétiques dans notre problème, on en déduit que les fréquences propres d'oscillation correspondent au(x) zéro(s) de la fonction diélectrique $\tilde{\varepsilon}(\omega) = 0$. S'il s'agit d'électrons libres ayant des temps de relaxation très grand ($\tau \rightarrow \infty$; $\omega_\tau \approx 0$), il vient l'équation I.13 connue dans les métaux :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{équation I.13}$$

avec $\omega = \omega_p$ la pulsation de résonance. Ainsi, la pulsation spécifique pour laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule et pour laquelle le gaz d'électrons subit une oscillation quantifiée sera appelée pulsation plasmon.

Si les électrons libres ne sont pas dans le vide mais que l'ensemble des charges positives possède une constante diélectrique que l'on notera ε^∞ , constante pour des fréquences nettement supérieures à ω_p , on pourra alors écrire l'équation I.14 :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} = \varepsilon^\infty \left[1 - \frac{\tilde{\omega}_p^2}{\omega^2} \right] \quad \text{équation I.14}$$

où l'on définit alors la pulsation plasmon comme $\tilde{\omega}_p = \frac{Ne^2}{m \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^\infty}$

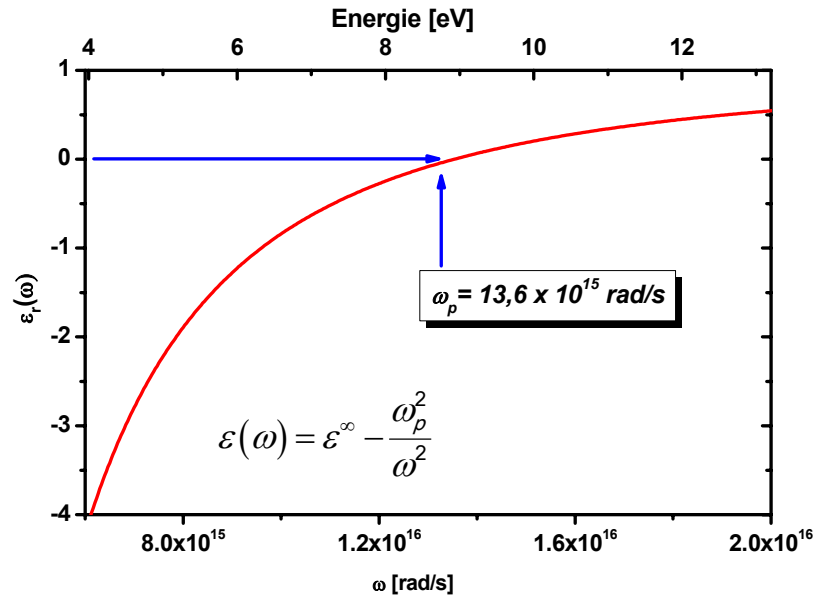


Figure I.1 : Partie réelle de la fonction diélectrique d'un métal parfait selon l'équation I.13 avec $\varepsilon^\infty = 2,48$; $\omega_p = 13,6 \times 10^{16} \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$, $\omega_r = 7,62 \cdot 10^{13} \text{ (rad.s}^{-1}\text{)}$.

Le tableau suivant rassemble quelques valeurs de pulsations plasmon et de facteur d'amortissement de différents métaux [16]

Tableau I.1 : Pulsation plasmon et facteurs d'amortissement de différents métaux [16].

Métal	$\omega_p (\times 10^{15} \text{ rad.s}^{-1})$	$\omega_r (\times 10^{13} \text{ rad.s}^{-1})$
Al	13,50	7,62
Ag	13,69	2,73
Au	13,71	4,05
Cu	6,03	5,56
Co	11,23	1,38

Sur la figure I.1, nous avons tracé la dispersion en pulsation de la partie réelle de la constante diélectrique suivant le modèle de Drude. De cette figure il faut distinguer différents domaines (on pose $\tilde{\varepsilon}(\omega) = (n - ik)^2$) :

- $\tilde{\varepsilon}(\omega) < 0$: Dans ce domaine $\omega < \omega_p$ et l'indice est imaginaire pur (car $n = \sqrt{\varepsilon_r} = \pm i\sqrt{|\varepsilon_r|}$) ; l'atténuation de l'onde ne sera pas liée à une valeur de ε_i (de k ou de τ non nulle, comme habituellement quand $n > 0$), mais au fait que n étant imaginaire pur, l'onde se propageant dans la direction z prend la forme :

$$\vec{E}_x(z) = \vec{E}_{0x} \times e^{i\omega t} \times \exp\left[-\frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_r} \cdot z\right]$$

Ce type d'onde est connu sous le nom d'onde évanescente. Sa décroissance est exponentielle avec la distance ce qui revient à dire qu'elle ne se propage pas dans le milieu. L'onde est aussi dite non radiative. Ainsi, aucune onde ne peut se propager à longue distance et le milieu est considéré comme étant opaque ; dans ce domaine spectral, les ondes sont totalement réfléchies par le métal. On note que pour les métaux $\tilde{\varepsilon}(\omega) < 0$ dans le visible.

- $\tilde{\varepsilon}(\omega) > 0$: Dans ce domaine $\omega > \omega_p$ et l'indice n est réel, le milieu est alors transparent et nous avons transmission de l'onde; le milieu est dit propagatif et si l'on pose $\tilde{\varepsilon}(\omega) = (n - ik)^2$, l'amortissement sera géré cette fois par la valeur de k , l'onde aura la forme:

$$\vec{E}_x = \vec{E}_0 \times e^{i\omega t} \times \exp\left[-\frac{\omega}{c} k \cdot z\right] \times \exp\left[-i \frac{\omega}{c} n \cdot z\right]$$

I.3.4 — Perte d'énergie et fréquence plasmons

Nous avons défini une pulsation particulière aux paragraphes précédents, que nous avons nommée pulsation plasmon. On peut montrer qu'elle correspond à la pulsation d'une oscillation collective du gaz d'électrons. Cette oscillation, que l'on a aussi appelée plasmon de volume, est harmonique (équation I.1) et quantifiée d'énergie $E = \hbar\omega_p$. Cette quantification d'énergie peut être observée par microscopie électronique à transmission (EELS – 'Electron Energy Loss Spectroscopy'). La mesure des pertes d'énergie du faisceau électronique monocinétique traversant un film mince révèle alors des structures discrètes d'énergie $n \times \hbar\omega_p$, n entier.

En effet, dans un gaz d'électrons de dimensions infinies, la probabilité par unité de temps qu'une particule chargée transmette à ce gaz d'électrons une quantité d'énergie $\hbar\omega$ est proportionnelle à $\text{Im}[\tilde{\varepsilon}(\omega)^{-1}]$, ce qui s'écrit alors [17] :

$$\text{Im}\left[\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right] = \frac{\omega\omega_p\tau}{\omega^2 + (\omega^2 - \omega_p^2)\tau^2} \approx \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)} \quad \text{équation I.15}$$

Le maximum de cette probabilité est donné par le maximum de $\text{Im} \frac{1}{\tilde{\varepsilon}(\omega)}$ qui vaut :

$$\omega = \omega_p \left(1 - \frac{1}{8\omega_p^2 \tau^2} \right) \quad \text{équation I.16}$$

Ceci revient à supposer que quand le temps de relaxation tend vers l'infini $\varepsilon_i \rightarrow 0$, $\omega \approx \omega_p$.

Le tableau I.2 reporte des valeurs en électron-volt de cette énergie pour différents métaux.

Tableau I.2 : Energies $E = \hbar\omega_p$ des plasmons de volume calculées pour différents métaux, (hypothèse des électrons libre) [1].

Métal	$\hbar\omega_p$ (eV)	λ (nm)
Na	5,71	217
Ag	9,2	135
Mg	10,9	113
Al	15,8	78

On pourrait aussi obtenir expérimentalement ces pulsations de résonance en utilisant des ondes électromagnétiques qui induisent des excitations transversales dont la fonction réponse est donnée par $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ et dont la partie dissipative est donnée par $\text{Im}[\tilde{\varepsilon}(\omega)] = \varepsilon_i$. La connaissance de ε_i pour toutes les fréquences ω (de 0 à l'infini en théorie) permettrait alors de calculer la dispersion de ε_r à l'aide des relations de Kramers et Kronig. Néanmoins, les énergies des plasmons de volume sont telles qu'il faudrait travailler dans l'ultraviolet lointain pour espérer les mesurer (passage d'un comportement transparent à réfléchissant).

I.3.5 — Transition hybride et théorie quantique

Pour les métaux alcalins et les métaux « simples » comme l'aluminium (Al), l'évolution de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ est correctement prédite par le modèle de Drude tel qu'il a été décrit ici. En particulier, la valeur de la pulsation plasmon correspond bien à la définition $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$. Pour d'autres métaux comme le Cuivre (Cu), l'Argent (Ag) et l'or (Au) l'évolution de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ ne suit pas ce modèle et la pulsation plasmon ne correspond pas à $\omega_p^2 = Ne^2/m\varepsilon_0$.

En se basant sur la théorie quantique, nous considérons que le gaz d'électrons évolue dans un potentiel périodique dû aux ions du réseau cristallin et nous négligeons les interactions coulombiennes des électrons entre eux. Nous pouvons alors séparer, dans les composantes réelle et imaginaire de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$, la contribution des électrons libres et celle due à des transitions interbandes [17]. En particulier, la partie réelle $\varepsilon_r(\omega)$ peut s'exprimer sous la forme suivante équation I.17 :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - A - B$$

équation I.17

A représente alors la contribution des électrons libres $A = \omega_p^2 / \omega^2$ (modèle de Drude) et **B** la contribution des transitions interbandes. Habituellement, on pose $B = -\delta(\varepsilon_r)$ avec $\delta(\varepsilon_r) > 0$.

Ce raisonnement explique le décalage expérimental observé de la pulsation plasma vers les faibles énergies. Ce déplacement peut être très important. Comme illustré sur la figure I.2, pour l'argent la condition d'oscillation est ramenée de 9,2 eV en utilisant l'approximation de Drude à une valeur approximative de 3,75 eV en introduisant la contribution de la transition électronique $4d^{10}5s^1 \leftrightarrow 4d^95s^2$ (Figure I.2).

Nous parlerons alors de résonance hybride due en partie à une transition entre les états 5s et 4d (pour l'Ag). On retrouve ce même phénomène de résonance hybride avec l'or ($5d^{10}6s^1 \leftrightarrow 5d^96s^2$) et le cuivre ($3d^{10}4s^1 \leftrightarrow 3d^94s^2$).

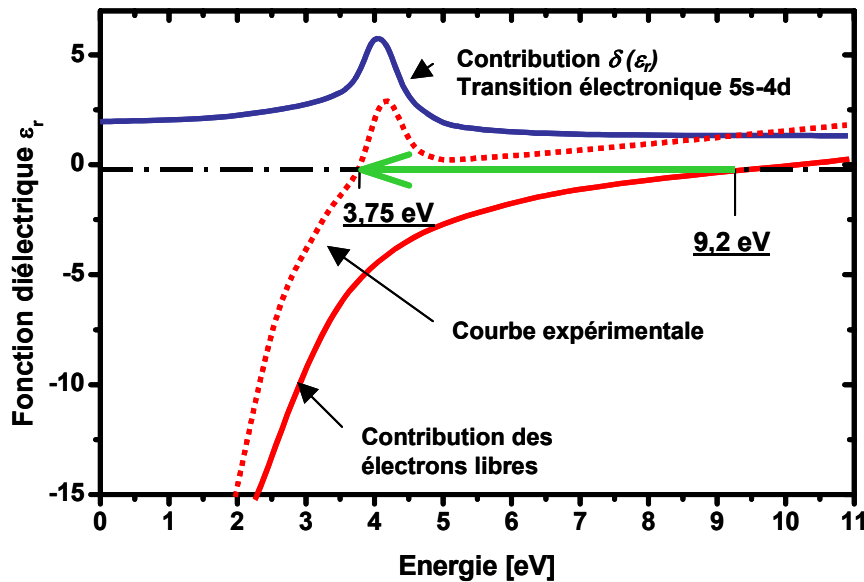


Figure I.2 : Fonction diélectrique (partie réelle) de l'argent décrite par Ehrenreich et Philipp mettant en évidence les transitions hybrides [18].

L'intérêt d'utiliser en optique l'or, l'argent et le cuivre devient évident puisque les conditions de résonance des plasmons se trouvent ramenées dans le proche ultraviolet, voire le visible. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre sur ce point lorsque nous évoquerons le choix du métal pour les applications capteurs.

I.4 — GAZ D'ELECTRONS DANS UN ESPACE SEMI-INFINI : PLASMONS DE SURFACE

I.4.1 — Relation de dispersion des plasmons de surface

Jusqu'alors nous avons considéré que le « gaz » d'électrons était de dimensions infinies. Considérons maintenant que ce « gaz » d'électrons n'occupe qu'un demi-espace, l'autre partie étant occupée par un diélectrique et que les deux milieux semi-infinis ainsi définis sont linéaires, homogènes, isotropes et non magnétiques. Intéressons-nous, en particulier, à une interface plane (Figure I.3). Pour introduire les ondes de surface, nous allons résoudre le problème électromagnétique, ce qui va nous permettre de discuter les conditions d'existence des plasmons de surface.

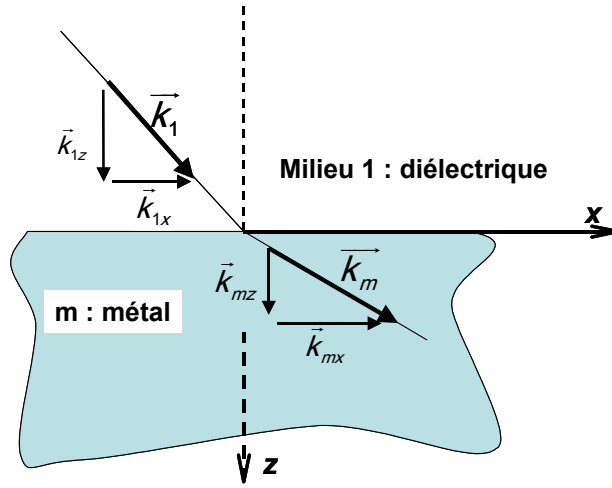


Figure I.3 : Illustration d'une interface métal diélectrique.

Dans cette géométrie, nous cherchons des fonctions d'ondes, solutions des équations de Maxwell, qui se propagent parallèlement à l'interface et dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance à l'interface. Ceci définit un mode du système, appelé « onde de surface ». Les champs électriques et magnétiques dans les deux milieux **1** et **m** (diélectrique et métal, respectivement) sont exprimés par (cas particulier d'une onde de polarisation transverse magnétique *TM* encore notée *p*) :

$$\begin{aligned}
 &\text{Pour } z > 0 \text{ (dans le métal)} \\
 &\quad \vec{H}_m = (0, \vec{H}_{my}, 0) \cdot \exp[+i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)] \\
 &\quad \vec{E}_m = (\vec{E}_{mx}, 0, \vec{E}_{mz}) \cdot \exp[+i(k_{mx}x + k_{mz}z - \omega t)] \\
 &\text{Pour } z < 0 \text{ (dans le diélectrique)} \\
 &\quad \vec{E}_1 = (\vec{E}_{1x}, 0, \vec{E}_{1z}) \cdot \exp[+i(k_{1x}x - k_{1z}z - \omega t)] \\
 &\quad \vec{H}_1 = (0, \vec{H}_{1y}, 0) \cdot \exp[+i(k_{1x}x - k_{1z}z - \omega t)]
 \end{aligned}$$

A partir des équations de Maxwell appliquées dans le cas d'une interface parfaitement plane entre le solide et le vide, en particulier de l'équation de Maxwell Ampère ($\overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} = -\partial \vec{D} / \partial t$) et Maxwell Faraday ($\overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$), on obtient l'équation de propagation (équation I.18) :

$$\Delta \vec{E} = \frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{équation I.18}$$

Appliquées aux champs précédents, on obtient directement dans le vide et pour le métal :

$$(k_{1x})^2 + (k_{1z})^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \times \varepsilon_1 \quad \text{et} \quad (k_{mx})^2 + (k_{mz})^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \times \tilde{\varepsilon}(\omega) \quad \text{équation I.19}$$

avec les conditions de continuité :

$$E_{mx} = E_{1x} ; H_{my} = H_{1y} ; \tilde{\varepsilon}_m E_{mz} = \varepsilon_1 E_{1z} \quad \text{et} \quad k_{mx} = k_{1x} = k_x \quad \text{équation I.20}$$

En tenant compte de l'équation de Maxwell Ampère :

$$k_{z1} H_{y1} = \varepsilon_1 E_{x1} \frac{\omega}{c} \quad \text{et} \quad k_{zm} H_{ym} = -\tilde{\varepsilon}_m E_{xm} \frac{\omega}{c} \quad \text{équation I.21}$$

En combinant ces deux égalités et les propriétés de continuité (équation I.20), il vient la relation suivante :

$$-\frac{k_{mz}}{\tilde{\varepsilon}_m} = \frac{k_{1z}}{\varepsilon_1} \quad \text{équation I.22}$$

En associant les équations (I.19) et (I.22), on peut alors déterminer successivement k_{1z} , k_{mz} et enfin k_x . On obtient alors la relation de dispersion suivante :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{\varepsilon}_m}{\varepsilon_1 + \tilde{\varepsilon}_m} \right)^{1/2} \quad \text{équation I.23}$$

Cette relation relie la pulsation ω et le vecteur d'onde parallèle \vec{k}_x définissant l'onde de surface. **Cette relation est appelée la relation de dispersion du plasmon de surface.**

Dans le cas du métal parfait, avec $\tilde{\varepsilon}_m = \varepsilon_{mr} + i\varepsilon_{mi}$ nous avons montré que la partie réelle de la fonction diélectrique est négative dans le domaine visible ($\varepsilon_{mr} < 0$) et que la partie imaginaire est voisine de zéro ($\varepsilon_{mi} \approx 0$). La relation (I.23) montre alors que les modes surfaciques n'existeront que pour $\varepsilon_1 + \varepsilon_{mr} < 0$, soit pour $\varepsilon_{mr} < -\varepsilon_1$.

Si l'on se rappelle que pour le plasma idéal $\varepsilon_m = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$ alors les plasmons de surface n'existeront que pour des pulsations ω telle que :

$$\omega < \frac{\omega_p}{(1 + \varepsilon_1)^{1/2}} \quad \text{équation I.24}$$

Pour les grandes valeurs du vecteur d'onde, on peut caractériser les plasmons de surface par $\varepsilon_1 + \varepsilon_{mr} = 0$, soit par la définition suivante (équation I.25) :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1}} \quad \text{équation I.25}$$

Si le diélectrique est l'air, l'équation (I.25) se réduit à la relation bien connue pour les plasmons de surface :

$$\omega_{ps} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad \text{équation I.26}$$

Il est alors possible de tracer la relation de dispersion des plasmons de surface comme le montre la Figure I.4.

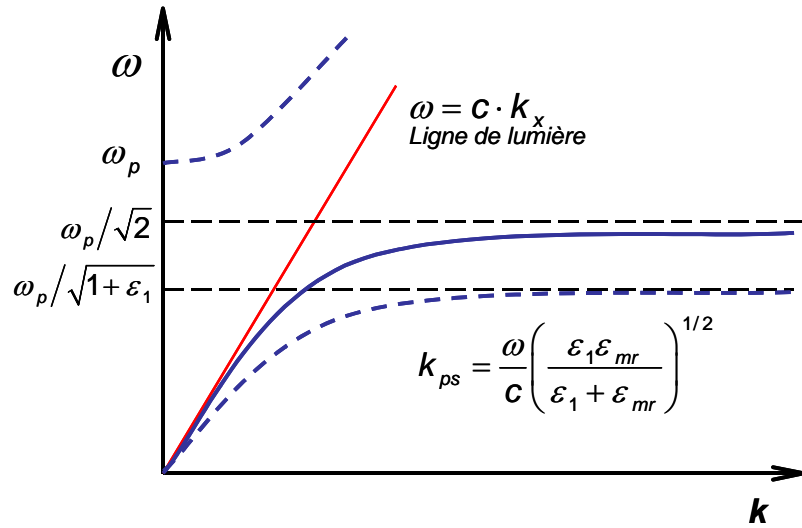


Figure I.4 : Relation de dispersion des plasmons de surface.

Les branches inférieures des courbes de la Figure I.4, représentent la relation de dispersion des PS à l'interface métal/vide (ligne continue) et à l'interface métal/diélectrique en ligne discontinue. Au point d'origine ces courbes sont tangentes à la droite d'équation $\omega = ck_x$. Cette dernière exprime la dispersion de la lumière dans le vide appelée « ligne de lumière ». Quand k_x tend vers l'infini, la pulsation tend vers une valeur asymptotique $\omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_1}$ (asymptote horizontale).

La relation de dispersion des plasmons de surface est donc toujours strictement inférieure à celle de la ligne de lumière comme nous montre la Figure I.4. Cette absence d'intersection (sauf la solution triviale pour $\omega=0$) interdit tout couplage ou résonance entre l'onde électromagnétique et un mode de propagation des plasmons de surface. En d'autre terme, il est impossible d'exciter les PS en éclairant directement le métal avec une onde électromagnétique dite du domaine optique, car l'accord de phase ne peut pas être réalisé. Nous détaillerons néanmoins les méthodes de

couplages dans la suite du chapitre. A gauche de la ligne de lumière, on trouve la relation de dispersion des PS radiatifs à partir de $\omega = \omega_p$

Signalons que Stern et Ferrel [19] ont montré que le mouvement des électrons des plasmons de surface pouvait acquérir un caractère transverse (TM) à la surface de séparation des deux milieux. Mais des conditions de polarisation de la lumière incidente se présentent. Nous rappelons dans le tableau suivant la polarisation et les champs correspondants.

Tableau I.3 : résumé des polarisations transverses électrique et magnétique.

$$\begin{aligned} \text{TM ou polarisation (p)} &\rightarrow \begin{cases} \vec{E} = (E_x, 0, E_z) \\ \vec{H} = (0, H_y, 0) \end{cases} \\ \text{TE ou polarisation (s)} &\rightarrow \begin{cases} \vec{E} = (0, E_y, 0) \\ \vec{H} = (H_x, 0, H_z) \end{cases} \end{aligned}$$

Si on considère qu'une onde incidente sur le métal est de polarisation **s** ou TE (Transverse Electrique), il n'y aura pas de composante de son champ électrique dans le plan de polarisation, donc aucune onde de PS ne sera excitée. Nous voyons ainsi que seule une onde polarisée **p** pourra engendrer dans le gaz d'électrons (plasma) une onde longitudinale de PS, alors qu'une onde **s** laissera le milieu globalement invariant, pour une surface d'interaction lisse.

I.4.2 — Extension spatiale et longueur de propagation des PS

Nous venons de voir que le vecteur d'onde des PS, **k**, en particulier sur une interface métal/diélectrique, comporte deux composantes, une correspondant à la propagation du plasmon le long de l'interface, et une autre – imaginaire pure – caractérisant la décroissance de l'onde des deux côtés de l'interface.

$k_x^2 + k_{zj}^2 = \tilde{\epsilon}_j(\omega) \left(\frac{\omega}{c} \right)^2$, avec $j = 1$ ou m caractérisant le milieu diélectrique et métal, respectivement.

a - Extension spatiale suivant la direction transverse à l'interface (Oz)

L'amplitude du champ mentionné précédemment décroît exponentiellement comme $\exp[-|k_{zj}||z|]$ par rapport à la normale à la surface, **z**. L'extension spatiale (ou encore distance d'atténuation) pour laquelle le champ des PS s'atténue de 1/e est alors défini par :

$$z_j = \frac{1}{|k_{zj}|} \quad \text{équation I.27}$$

Avec (équations I.19 et I.22)

$$k_{mz} = \left(\frac{\omega}{c} \right) \left(\frac{\varepsilon_{mr}^2}{\varepsilon_{mr} + \varepsilon_1} \right)^{1/2}$$

équation I.28

$$k_{1z} = \left(\frac{\omega}{c} \right) \left(\frac{\varepsilon_1^2}{\varepsilon_{mr} + \varepsilon_1} \right)^{1/2}$$

Les k_{zj} sont imaginaires car $\varepsilon_{mr} + \varepsilon_1 < 0$. On peut en tirer facilement les valeurs suivantes d'extension spatiale (équation I.29) que nous avons tracées sur la figure I.5 pour l'argent :

$$z_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_{mr} + \varepsilon_1}{\varepsilon_{mr}^2} \right)^{1/2}$$

équation I.29

$$z_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{\varepsilon_{mr} + \varepsilon_1}{\varepsilon_1^2} \right)^{1/2}$$

La connaissance de cette profondeur de « peau » s'avère importante pour l'étude des champs électriques à la surface des matériaux notamment pour l'étude des phénomènes d'adsorption, l'étude des couches ultra minces ou encore l'étude des capteurs à résonance plasmons de surface (SPR). Elle donne une indication précieuse sur la distance à laquelle une molécule chimique ou biochimique pourra influencer ou être influencée au niveau du capteur.

A titre d'exemple, nous traçons l'extension spatiale suivant z pour une interface argent/air (Figure I.5). En appliquant l'équation I.29 pour une longueur d'onde de 600 nm, nous obtenons, dans le métal et le diélectrique, que le champ des PS s'étend sur 370 nm dans l'air et de seulement 23 nm dans l'argent.

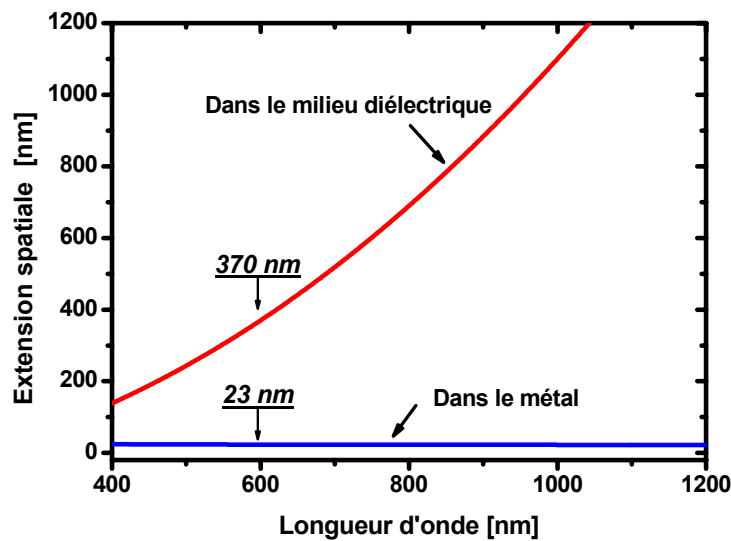


Figure I.5 : Extension spatiale dans la direction z normale à la surface, dans le vide (en rouge) et dans le métal (courbe bleue), du plasmon de surface à l'interface argent/vide.

b - Longueur de propagation le long de l'interface (Ox)

Jusqu'ici nous avons négligé les pertes (amortissement) lors de l'oscillation des électrons ce qui nous a fait considérer la propagation des PS sans atténuation. Cependant l'intensité des PS se propageant le long d'une surface plane décroît en fonction de $\exp(-2k_{xi}x)$. La longueur pour laquelle l'intensité décroît à 1/e est donnée par l'équation 1.30 [2] :

$$L = (2k_{xi})^{-1} \quad \text{équation I.30}$$

Nous rappelons que $\varepsilon_m = \varepsilon_{mr} + i\varepsilon_{mi}$; On peut écrire $k_x = k_{xr} + ik_{xi}$, et montrer que :

$$k_{xr} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{mr}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{mr}} \right)^{1/2}$$

$$k_{xi} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_{mr}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{mr}} \right)^{3/2} \times \frac{\varepsilon_{mi}}{2 \cdot (\varepsilon_{mr})^2} \quad \text{équation I.31}$$

k_{xi} représente l'absorption interne ; cette énergie absorbée par le film peut être mesurée par une cellule photoacoustique. La connaissance de L est importante car elle conditionne la résolution latérale lors des applications Spectroscopie Raman exaltée de surface par exemple (SERS).

A titre d'exemple, comme nous le montre la Figure I.6, $L \sim 60 \mu\text{m}$ dans l'argent pour une longueur d'onde de 600 nm.

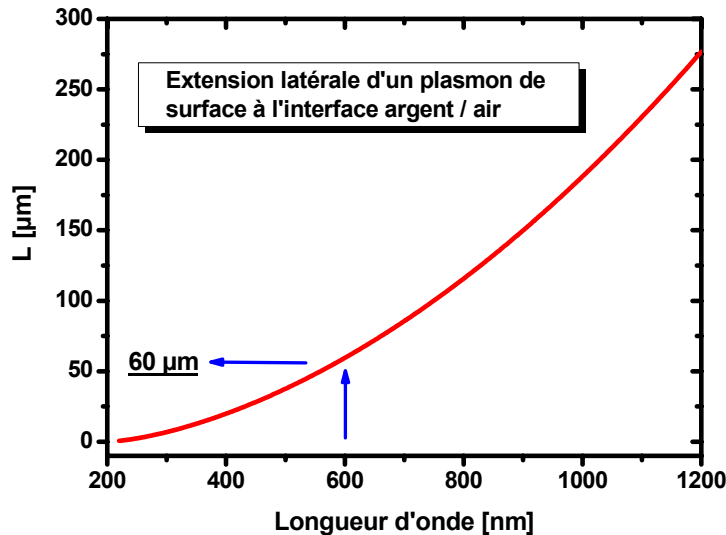


Figure I.6 : Extension suivant la direction x de propagation du plasmon de surface à l'interface argent/vide.

I.4.3 — Choix du métal

Nous avons maintenant tous les éléments pour justifier le choix du métal utilisé pour étudier les plasmons de surface et ses applications. Pour les applications en optique, ce qui est notre cas, le métal doit présenter des plasmons de surface capable de « résonner » avec la lumière à une longueur d'onde convenable (entre 400 et 1000 nm, soit grossièrement entre 3,5 et 1 eV). Ceci impose donc de choisir des métaux présentant des transitions hybrides comme l'argent, l'or et le cuivre. Un métal simple comme l'aluminium, aura des énergies de résonance pour les plasmons de volume autour de 15 eV, pour les plasmons de surface autour de 10,6 eV qui pourront descendre jusqu'à 6,5-7 eV du fait de la couche d'oxyde Al_2O_3 et de l'état de surface ($\hbar\omega_{ps} = \hbar\omega_p / \sqrt{1 + \varepsilon_{Al_2O_3}}$).

L'argent et l'or sont des métaux qui satisfont ces conditions et sont largement utilisés dans la recherche et les applications commerciales à cause de leur sensibilité et leur stabilité [20]. D'autres métaux comme le cuivre, l'aluminium, le sodium ou l'indium peuvent être utilisés en théorie, mais certains inconvénients font leur utilisation rare et essentiellement dans les laboratoires de recherche. Par exemple, l'indium est trop onéreux, le sodium trop réactif et l'aluminium et le cuivre ont leur résonance trop large.

Enfin, il faut noter dans le cas de l'or, pour des longueurs d'onde $< 520\text{nm}$, les photons ne transfèrent pas leur énergie aux modes plasmons de surface. A la place, ils les transfèrent à des électrons individuels pour générer des transitions interbandes, ce qui conduit à la disparition de la résonance plasmons de surface [21]. M. Watanabe *et al* [22], parlent de « anomalous reflection of gold ». Ainsi, pour des longueurs d'onde inférieures à 550 nm, l'or devient un diélectrique et perd ses propriétés métalliques de réflectivité. Par exemple, M. Watanabe utilisent cet effet pour contrôler la variation du signal due aux dépôts de couches transparentes sur l'or et comparent cette technique à l'évolution du signal de résonance plasmons de surface SPR.

I.5 — TECHNIQUES OPTIQUES DE COUPLAGE

I.5.1 — Relation de couplage

Dans le début de ce chapitre, nous avons établi la relation de dispersion $\omega - k$ des plasmons de surface (PS) à partir des équations de Maxwell et des conditions de continuité aux limites ; nous avons alors exprimé cette relation par l'équation I.23 :

$$k_{ps} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_1 \tilde{\varepsilon}_m}{\varepsilon_1 + \tilde{\varepsilon}_m} \right)^{1/2}$$

Cette relation de dispersion $\omega - k$ est habituellement représentée dans un graphe qui représente la pulsation ω_{ps} en fonction de la norme du vecteur d'onde k_{ps} du PS (figure I.4). Cette

représentation nous a permis de comprendre en quoi les plasmons de surfaces sont dit « non radiatif ». En effet, pour qu'un couplage entre les plasmons de surface et la lumière puisse être observé, il faut que la condition dite de couplage soit satisfaite. Cette condition s'exprime très simplement par l'égalité entre la norme du vecteur d'onde des plasmons de surface k_{ps} et la projection dans le plan de la surface du vecteur d'onde k_x de lumière incidente. Ceci s'écrit simplement selon l'équation I.32.

$$\vec{k}_x = \vec{k}_{ps}$$

équation I.32

On constate sur la figure I.7 que cette condition n'est jamais réalisée, car la courbe $\omega = c \cdot k_x$ dite ligne de lumière ne croise jamais la courbe de dispersion des plasmons $\omega - k_{ps}$.

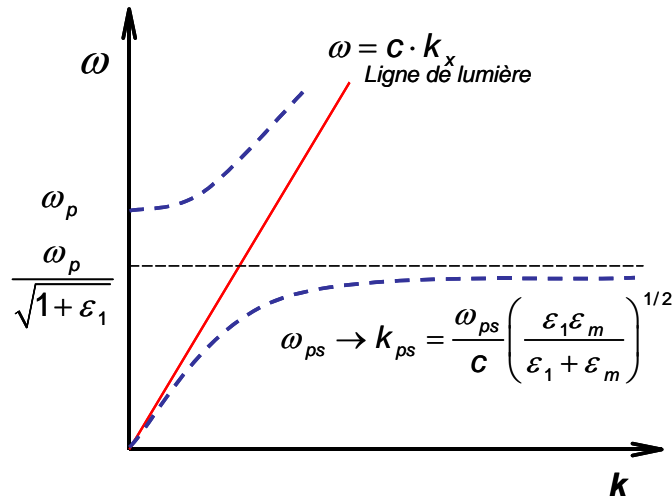


Figure I.7 : Relation de dispersion des plasmons de surface donnée par l'équation I.23.

Il apparaît donc indispensable, pour coupler les plasmons de surface avec un rayonnement électromagnétique photonique, de développer des techniques particulières, ayant recours à l'utilisation de systèmes de couplage, encore appelés « coupleurs ».

Concrètement, le rôle des coupleurs est d'« accorder » l'onde lumineuse incidente avec l'un des modes des plasmons de surface, afin qu'il y ait un échange d'énergie entre les deux. Les coupleurs vont ainsi permettre d'adapter la composante longitudinale $k_x \pm \Delta k_x$ du vecteur d'onde de la lumière incidente afin que la condition de résonance décrite par l'équation I.32 soit satisfaite.

$$k_x \pm \Delta k_x = k_{ps}$$

équation I.33

Il existe principalement 4 types de coupleurs permettant de réaliser la condition de couplage :

- Le prisme ou la fibre optique
- Le réseau de diffraction ou la rugosité de surface
- Le coupleur directionnel et guide optique
- La pointe en champ proche

Dans la suite de ce chapitre, nous allons rapidement détailler les différentes configurations expérimentales des 4 types de couplages citées ci-dessus.

1.5.2 — Description des différents modes de couplage entre PS et lumière

a - Couplage par prisme ou fibre optique (mode ATR)

Lors du passage de la lumière à travers un prisme, si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique défini par la loi de Snell (figure I.8), on observe une réflexion interne totale (RIT). L'onde réfractée alors ne peut plus se propager, il y a apparition d'un champ évanescent à l'interface prisme-milieu extérieur. Ce champ est qualifié d'évanescence, car on peut montrer que son amplitude décroît exponentiellement suivant l'axe z perpendiculaire à l'interface. On définit alors la profondeur de pénétration, ou l'épaisseur de peau, épaisseur pour laquelle l'amplitude du champ a diminué de $1/e \sim 0,27$ (voir la sous-section I.4.2-a).

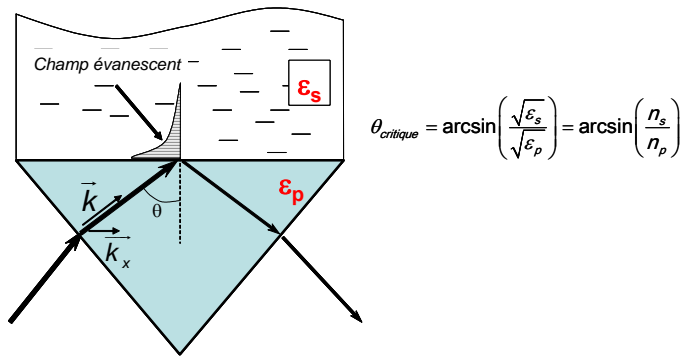


Figure I.8 : Réflexion interne totale (RIT) d'une onde dans un prisme. Illustration de la décroissance exponentielle de l'amplitude du champ évanescent dans le milieu extérieur d'indice de réfraction (n_s) inférieur par rapport à celui du prisme (n_p).

Maintenant, si ce même prisme est recouvert d'une couche métallique, pour les longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde de coupure (fréquence plasmon), nous observerons là encore le phénomène de réflexion interne totale. Si l'épaisseur de cette couche métallique est suffisamment faible (<150 nm pour l'argent), alors l'amplitude du champ associé à l'onde

évanescente sera encore suffisamment importante au niveau de la seconde interface métal/milieu extérieur (figure I.9). Le champ évanescent pourra alors se coupler avec les plasmons de surface présent à l'interface métal/milieu extérieur, sous réserve que la condition de couplage soit satisfaite. En effet, pour un angle d'incidence particulier, que nous appellerons angle de résonance, il pourra y avoir égalité entre la composante longitudinale du vecteur d'onde du champ évanescent avec le vecteur d'onde du plasmon. Ce couplage se manifestera par un minimum sur la courbe de réflectivité due à l'absorption de l'énergie par le métal, énergie qui pourra se propager sous forme de PS à l'interface entre le métal et le milieu extérieur. Ce phénomène à pour nom réflexion totale atténuée (ATR).

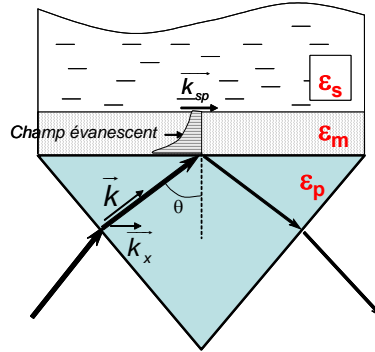


Figure I.9 : Illustration du couplage par prisme, configuration de Kretschman [10].

Finalement, on peut montrer que le prisme est un bon coupleur à l'aide des courbes de dispersion. En effet, dans le prisme de constante diélectrique ε_p , le vecteur d'onde du champ incident devient :

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_p} \quad \text{équation 1.34}$$

et sa projection sur la surface peut s'écrire :

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_p} \sin \theta . \quad \text{équation 1.35}$$

On remarque alors que sur la figure I.10, pour des valeurs particulières de ε_p , le couplage entre l'onde incidente se propageant dans le prisme et les plasmons de surface à l'interface métal milieu extérieur.

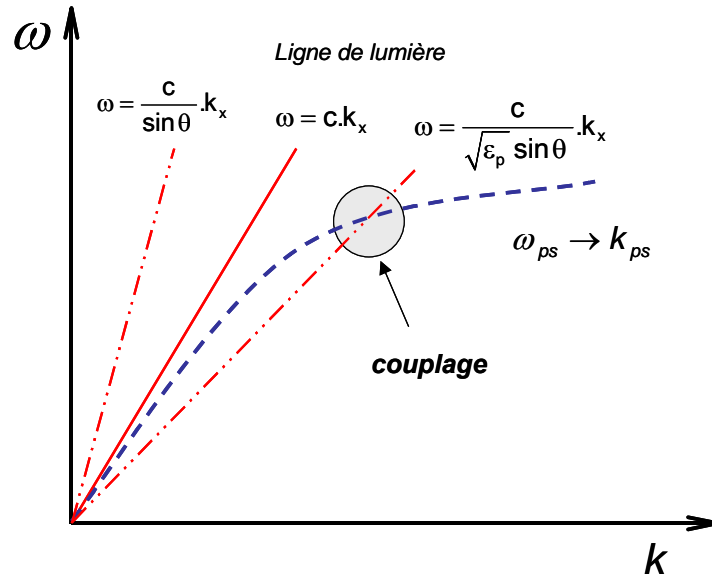


Figure I.10 : Illustration du couplage d'une onde lumineuse se propageant dans un prisme sous un angle d'incidence θ , et les plasmons de surface à l'interface métal – milieu extérieur.

En pratique, il y a deux configurations utilisées : la configuration d'Otto (figure I.11-a) et celle de Kretschmann [10] (figure I.11-b). La configuration d'Otto, dite aussi couplage par « *frustration* », peut poser des problèmes de reproductibilité liés au contrôle de l'épaisseur séparant le prisme du métal (gap). La configuration de Kretschmann vient contourner cet inconvénient, puisque le gap est défini par l'épaisseur de la couche métallique. L'extension du champ électrique généré par les plasmons de surface est plus importante dans un diélectrique (verre) que dans le métal (cf. paragraphe sur les extensions spatiales). Pour cette raison, le « gap » est beaucoup plus fin dans la configuration de Kretschmann. Signalons que dans la configuration d'Otto, le couplage entre le champ évanescent et les PS se fait au travers d'une lame d'air. C'est aussi ce que l'on appelle l'effet tunnel optique (figure I.11-a).

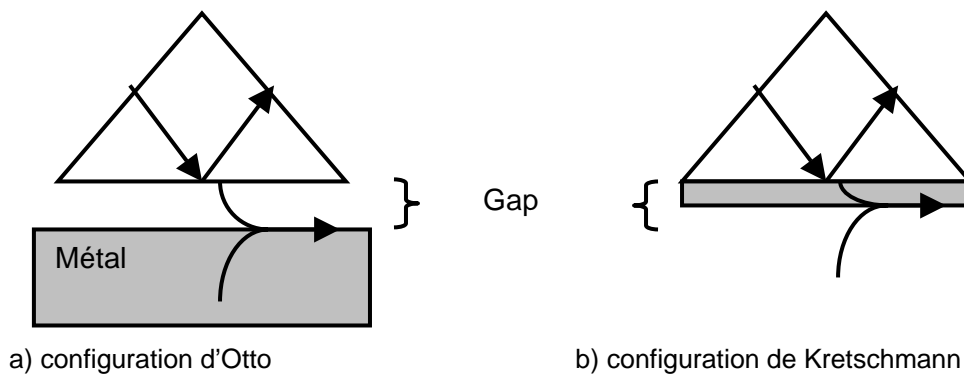


Figure I.11 : Couplage d'une onde incidente avec un PS à l'aide d'un prisme comme coupleur : a) configuration d'Otto ; b) configuration de Kretschmann.

Couplage par fibre optique : Le couplage par fibre optique est une alternative au couplage obtenu avec le prisme dans la configuration de Kretschmann. La lumière est guidée dans la fibre par réflexion interne totale à l'interface cœur/gaine optique. En arrivant à la zone sensible, l'onde évanescente due à la RIT (voir prisme) se propage dans la couche mince de métal et excite les modes plasmons correspondants à l'interface métal / milieu extérieur. Ceci se traduit par une diminution de l'intensité lumineuse réfléchie et par la suite transmise dans la fibre.

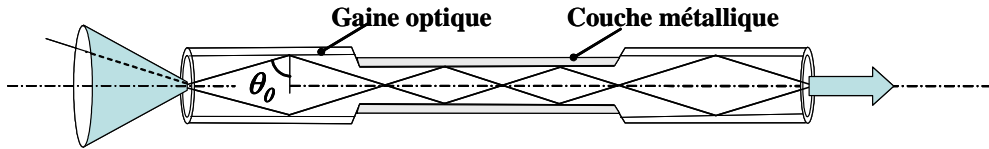


Figure I.12 : Couplage d'une onde se propageant dans une fibre optique et un PS.

Cette dernière configuration de couplage est celle retenue dans les travaux présentés, compte tenu de ses nombreux avantages que nous allons détailler tout le long de ce manuscrit.

b - Couplage par réseau de diffraction et par la rugosité

Une autre façon très élégante de coupler la lumière avec les plasmons de surface est d'utiliser un réseau de lignes ou de plots métalliques. En effet, si l'on considère un faisceau lumineux incident arrivant sous une incidence d'angle θ sur un réseau métallique périodique, la composante k_x de son vecteur d'onde sera modulée par le pas a du réseau et la relation de couplage s'écrit selon l'équation I.36 :

$$\frac{\omega}{c} \sin \theta \pm n \times \frac{2\pi}{a} = k_{sp} \quad (n \text{ nombre entier}) \quad \text{équation 1.36}$$

Cette expression se généralise en posant Δk_x , terme qui traduit les perturbations associées au réseau ou à la corrugation de surface par rapport à la surface idéalement plane.

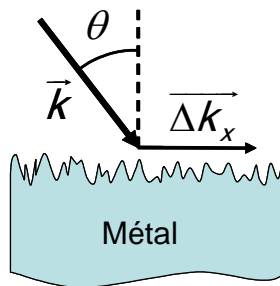


Figure I.13 : Schéma illustrant la contribution de la corrugation de surface sur le couplage lumière – plasmons de surface.

Concrètement, ceci se traduit sur les courbes de dispersion par un décalage selon l'axe des k_x de la ligne de lumière comme représenté figure I.14.

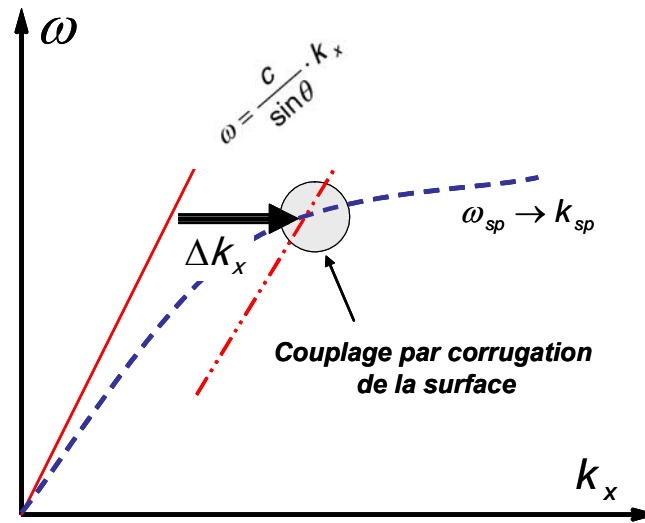


Figure I.14 : Courbe de dispersion de plasmons de surface et influence de la corrugation de surface entraînant le couplage avec la lumière incidente.

Ainsi c'est le nouveau terme Δk_x qui comble la différence de phase entre le vecteur d'onde du PS et la composante k_x du vecteur incident et permet alors le couplage. Pareil au prisme, la résonance peut alors être observée par la mesure du minimum de la lumière réfléchie.

Il faut noter que la mise en œuvre de ce système reste délicate. Son efficacité dépend en particulier de la structure du réseau (pas, profondeur, angle de blaze, ...), du faisceau incident et de la zone du couplage.

Enfin signalons qu'une surface métallique rugueuse peut de la même façon permettre le couplage lumière - plasmons de surface. La corrugation d'une surface peut toujours être décomposée par transformée de Fourier comme la superposition d'une multitude de réseaux de pas différents, pas déterminés par le calcul de la PSD (Power Spectral Density). Pour des pas très petits, il faudra alors prendre en compte les plasmons dits localisés, ce qui est largement exploité en spectroscopie Raman sous le nom de Diffusion Raman Exaltée de Surface (DRES ou SERS en anglais).

c - Couplage directionnel dans un guide d'onde

Un plasmon de surface peut évidemment être excité par un autre plasmon de surface, et il est généralement plus utile et plus facile de l'exciter par un mode guidé. Cette dernière solution présente un intérêt dans la réalisation de polariseurs. Le coupleur directionnel permet le transfert d'énergie entre deux structures lorsqu'elles sont suffisamment proches l'une de l'autre. Les structures associées sont une interface entre un métal et un diélectrique et un guide d'onde avec un substrat métallique [23]

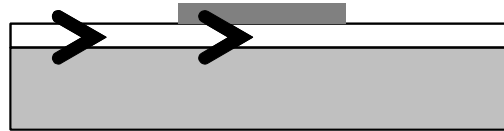


Figure I.15 : Couplage d'un mode guidé avec un PS à la surface du métal déposé sur le guide.

Comme nous l'avons vu, deux modes doivent avoir le même indice effectif pour que leur couplage soit efficace.

d - Pointe champ proche

Une méthode inspirée de la technique de frustration décrite par Otto est exploitée pour exciter des ondes PS à l'aide de sondes pour microscopies en champ proche optique (SNOM ou PSTM). Cette technique utilise deux types de sonde pour provoquer le couplage recherché. Soit il est possible d'utiliser une pointe métallique d'une sonde a-SNOM ('apertureless SNOM') et dans ce cas la génération des ondes évanescentes se fera par diffraction du faisceau de lumière incidente au voisinage de la pointe de taille nanométrique. Soit par la diffraction de la lumière au travers une nano-ouverture sub-longueur d'onde en extrémité d'une sonde SNOM « à ouverture » ; ceci génèrera des ondes évanescentes en extrémité de la sonde. [24-27]

Ainsi, si l'on approche ces sources au voisinage ultime de l'interface à investiguer (d'une distance de l'ordre de quelques dizaines de nm ou moins), un PS est susceptible d'être couplé, si là encore, la condition de résonance est satisfaite (fréquence de la lumière adapté...).

Pour les capteurs SPR qui est l'objet de cette thèse, ils ont été principalement réalisés depuis leurs premières utilisations avec des coupleurs massifs, notamment avec les deux configurations les plus connues, la configuration de Kretschmann [28-31], et celle de Otto [32]. L'utilisation de guides d'ondes [33,34], de réseaux [35-37], de canaux de lumières ('light pipes') [38] a aussi été proposée comme alternative aux systèmes de prismes. Cependant tout récemment, plusieurs équipes de recherche ont utilisé des fibres optiques modifiées pour bénéficier d'avantages attractifs tels que le contrôle à distance, les analyses en temps réel mais aussi in situ ou in vivo. D'autres avantages existent avec ces Capteurs à Fibres Optiques fondés sur le principe de Résonance Plasmon de Surface (facilité de sonder dans des environnements à risques, miniaturisation des dispositifs, coût réduit que nous détaillerons dans le chapitre II.

I.6 — APPLICATIONS DU PRINCIPE SPR

Les applications fondées sur le principe de résonance de plasmons de surface SPR sont nombreuses. Elles varient du diagnostic et la détection des molécules aux études des propriétés de surface des couches ultrafines, de la modification des surfaces et les interactions biomoléculaires aux surfaces. SPR peut être utilisée aussi en mode imagerie où l'épaisseur et les

propriétés diélectriques des couches adsorbées peuvent être résolues dans l'espace ; sans oublier les applications de la SPR en photonique. Citer tous les travaux faits jusqu'à nos jours s'avère une tâche difficile. Plusieurs revues de travaux fondamentaux ainsi qu'expérimentaux et nombreux articles montrent les applications possibles de la SPR. [39-41] Dans ce qui suit, je présenterai une vue d'ensemble non exhaustive des applications majeures et des travaux prometteurs du principe, alors que les références citées donnent plus d'informations. Ainsi, les applications de la SPR peuvent être classées suivant trois axes de recherche.

I.6.1 — SPR pour la microscopie et l'investigation des interfaces et surfaces

Le confinement du champ électromagnétique du PS aux interfaces lui donne une très haute sensibilité aux conditions de ces surfaces. Cette sensibilité est utilisée pour étudier les adsorbants, investiguer la rugosité et les défauts, étudier le comportement des PS lié et mesurer les propriétés optiques des couches minces.

La microscopie à SPR a été développée pour devenir un instrument d'imagerie des architectures à 2-D de ces couches (e.g. imagerie des cellules). Elle est utilisée pour calculer les distances de contact entre une particule - ou cellule - et le substrat par un système de balayage angulaire classique. (Car les particules, cellules par exemple, interfèrent avec le champ évanescent des PS). Les images sont construites directement et en temps réel à partir des intensités de la SPR. Par exemple, des imageries ont été faites pour des particules différentes des couches de lipides [42], des films métalliques [43], cellules vivantes [44] et des sphères de latex [45].

Un point critique pour l'imagerie en microscopie SPR est la limite de résolution; ceci est lié à l'atténuation (ou l'évanescence) du PS. Il faut noter que la longueur de propagation du PS est liée à la largeur à mi-hauteur des courbes de résonance. Comme le montre l'équation I.31, cette longueur de propagation est décrite par $L = (2k_{xi})^{-1}$. Les métaux comme l'argent ont des courbes pointues (petit k_{xi}) et pour cette raison, ils ont une grande longueur de propagation, donc inadéquat à la microscopie SPR. En outre, les métaux comme Au et Al ont des larges courbes de résonance, donc courte longueur de propagation ($\sim 2\mu\text{m}$ pour l'or à 543 nm), et donc convenables pour l'imagerie à grande résolution des particules et des cellules. [43,46,47]

Comme les PS ont des champs évanescents, ils ne peuvent pas être observés par des microscopes à champ lointain classiques sauf si les PS sont convertis en lumière par l'interaction avec des inhomogénéités de surface par exemple [2]. La structure microscopique des surfaces étant en générale inconnue, le signal optique mesuré par ces techniques de champ lointain est moyenné par rapport à l'ensemble des caractéristiques de la surface causées par des effets de diffraction; et donc il est possible de corrélérer le comportement de la lumière diffractée avec la moyenne de la topographie de surface. C'est justement avec le développement des microscopies à champ proche que l'étude locale des plasmons est devenue possible. En particulier avec le SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) [48] qui donne la possibilité de sonder le champ des PS directement sur la surface où ils se situent [49-51]. Le SNOM a permis la visualisation des

phénomènes des PS tels que leur diffraction, les interférences, la rétrodiffusion, et la localisation, en corrélant le comportement des PS avec la structure de la surface.

I.6.2 — SPR pour la photonique

La propagation des PS est contrôlée par l'utilisation des ensembles de micro-réseau, de matrice de nanoparticules alignées, des nanoparticules arrangées périodiquement ou des matrices aléatoires. Donc, les propriétés des PS - en particulier leur interaction avec la lumière - peuvent être adaptées, ce qui ouvre la voie à la photonique miniaturisée [52]. La nature deux dimensionnelles des PS confère une flexibilité considérable quant à l'ingénierie des circuits optiques intégrés en photonique et optoélectronique e.g. la communication optique, optique sub-longueur d'onde, stockage des données, génération de lumière avec des dispositifs de dimensions nanométriques [53]. Une tendance prometteuse est de combiner des capteurs à SPR avec des concepts d'optique intégrée. L'idée c'est d'utiliser des modes guidés comme source d'excitation des PS à l'interface métal/diélectrique [54] (Figure I.16).

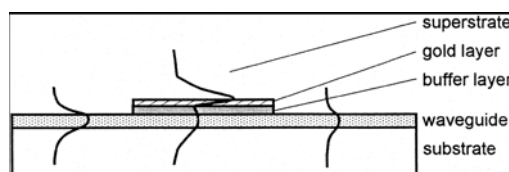


Figure I.16 : Illustration du changement de la distribution du champ d'un mode guide d'onde simple à un mode guide d'onde associée à un PS [54].

I.6.3 — SPR pour la détection et les mesures biochimiques

Le phénomène SPR est utilisé pour la détection et la quantification des molécules d'un côté et les analyses biophysiques des interactions biomoléculaires ; et cela dans des domaines différents tels que le contrôle de l'environnement (détection des polluants chimiques et les contaminants comme les pesticides), la biotechnologie, l'alimentaire (détection des contaminants chimiques - antibiotiques - et des pathogènes alimentaires - bactéries), la sécurité (détection rapide d'émanations biologiques ou chimiques – e.g. toxines, bactéries, ...) et la médecine (détection des analytes comme les anticorps et les hormones - *in vitro*, *in vivo*). La biodétection en SPR a commencé à être étudiée notamment par Liedberg et al [55]. Actuellement, les biocapteurs commercialisés couvrent une zone limitée du marché du contrôle biochimique. Ainsi, les biocapteurs fondés sur la SPR en particulier peuvent se montrer compétitifs par rapport aux autres techniques (voir le Tableau I.3). Ils ont nombreux avantages tels que, le faible coût, la facilité d'utilisation, la sensibilité et les mesures en temps réel.

Les applications de détection varient de la compréhension des interactions récepteur-ligand, antigène-anticorps [56], au contrôle en temps réel des manipulations ADN (hybridation, recuit, synthèse et clivage) [57]. Ou encore de l'analyse des interactions des liaisons de la membrane des récepteurs avec ses ligands [58] au contrôle cinétique de la mutation des protéines [59], ou la détermination des affinités de liaison et des constantes cinétiques de l'adsorption des molécules [60]. En revanche, le choix du format du système de détection dépend de la taille des molécules cibles, des caractéristiques des liaisons aux couches sélectives accrochées, et de la gamme de concentration des molécules cibles.

Le futur de ces dispositifs dépend de l'amélioration des limites de détection (à ce jour limité à l'ordre du pg/mm^2 de recouvrement de surface) et le développement des instruments plus sophistiqués, avec des concepts de références plus efficaces et des méthodes de traitement de données plus élaborées. Ainsi, il est envisagé la fabrication de multiples capteurs sur puce miniaturisée, le développement des matrices de détection applicables dans des systèmes complexes ...

Tableau I.4 : Adresses web de fabricants de systèmes SPR (visitées en avril 2006).

Fabricant	Instrument	adresse web
Biacore (Suède)	Biacore	www.biacore.com
Nippon Laser Electronics (Japon)	SPR670, SPR Cellia	www.nle-lab.co.jp
IBIS Technologies (Pays bas)	IBIS	www.ibis-spr.nl
Jandratek GmbH (Allemagne)	Plasmonic	www.plasmonic.de
GWC instruments (USA)	SPRImager	www.gwcinstruments.com
Texas instrument (USA)	SPREETA	www.spreeta.com
Genoptics (France)	SPRi-Plex, SPRi-Lab+	www.genoptics-spr.com
Analytical μ -Systems (Germany)	BIO-SUPLAR 2	www.micro-systems.de

Actuellement, des fabricants communiquent des informations concernant des systèmes à SPR qui sont en cours de développement. Je cite quelques-uns de ces systèmes émergents.

PWR Model 400 de AVIV Instruments aux Etats Unis (www.avivinst.com), Prototype de Leica (www.leica-ead.com) en Allemagne. SPR array de HTS Biosystems en Minnesota aux Etats Unis (www.htsbioststems.com) et Plasmon Imager de Graffinity en Allemagne (www.graffinity.com).

I.7 — CONCLUSION

Dans ce premier chapitre nous avons décrit le phénomène de plasmons, leur condition de résonance, en particulier à l'interface entre deux milieux dont l'un est un métal parfait. Nous avons montré que ces plasmons sont des ondes de surface, solutions des équations de Maxwell, qui se propagent parallèlement à l'interface et dont l'amplitude du champ électromagnétique associé décroît exponentiellement en s'éloignant de l'interface. Ceci nous a amenés à définir des caractéristiques importantes lors de l'étude des capteurs, telle la profondeur de pénétration ou l'extension spatiale de ces ondes.

A partir de ces traitements théoriques, nous avons discuté le choix des métaux candidats aux applications développées au cours de cette thèse. Nous avons alors justifié notre choix qui c'est porté sur l'or et l'argent, dont le couplage plasmon de surface – lumière (dans le domaine visible-proche infrarouge) est convenable, notamment grâce à la transition hybride des électrons dans ces métaux.

Nous avons alors déduit la relation de dispersion qui relie la fréquence d'apparition du plasmon avec les caractéristiques spatiales du champ électromagnétique. Cette relation de dispersion nous a montré que les PS générés à l'interface des films métalliques lisses ne peuvent se coupler spontanément avec une onde électromagnétique photonique. Cet aspect « non radiatif » des PS rend donc indispensable pour le couplage l'utilisation de techniques particulières, tels les « coupleurs ».

Nous avons alors discuté les conditions de couplage plasmon de surface – onde lumineuse polarisée p ; nous avons discuté les modes de couplages les plus usuels, en particulier le couplage par prisme ou fibre optique (mode ATR).

Enfin, nous avons clôturé le chapitre par un tour d'horizon des applications impliquant les plasmons de surface, pour la microscopie et l'investigation des interfaces et surfaces, pour la photonique et en particulier pour la détection de molécules.

Références

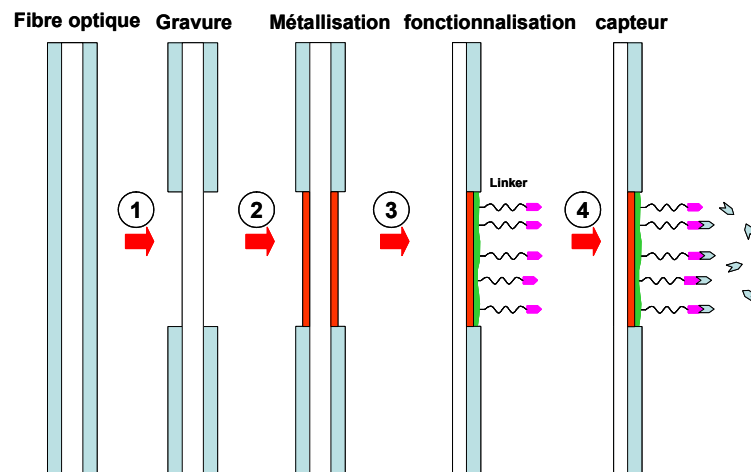
- [1] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7e éd. Dunod, Paris (1998).
- [2] H. Raether, Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988).
- [3] Y. Quéré, Physique des Matériaux, Ellipses, Paris (1988).
- [4] J. Cazaux, Initiation à la physique des solides, 3e éd. Masson, Paris (1996).
- [5] J. Seidel, Propagation scattering and amplification of surface plasmons in thin silver films, Thèse de doctorat de Technische Universität Dresden (2005).
- [6] R. Ritchie, Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films, *Physical Review* 106 (1957) 874-881.
- [7] R. Ferrell, Predicted Radiation of Plasma Oscillations in Metal Films, *Physical Review* 111 (1958) 1214-1222.
- [8] C. Powell, J. Swan, Effect of Oxidation on the Characteristic Loss Spectra of Aluminium and Magnesium, *Physical Review* 118 (1960) 640-643.
- [9] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Zeitschrift für Physik* 216 (1968) 398-410.
- [10] E. Kretschmann, the determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons, *Zeitschrift für Physik* 241 (1971) 313-324.
- [11] S. Lefrant, I. Baltog, M. Lamy de la Chapelle, M. Baibarac, G. Louarn, C. Journet, P. Bernier, Structural properties of some conducting polymers and carbon nanotubes investigated by SERS spectroscopy, *Synthetic Metals* 100 (1999) 13-27.
- [12] M. Baibarac, M. Cochet, M. Imageapkowski, L. Mihut, S. Lefrant, I. Baltog, SERS spectra of polyaniline thin films deposited on rough Ag, Au and Cu. Polymer film thickness and roughness parameter dependence of SERS spectra, *Synthetic Metals* 96 (1998) 63-70.
- [13] J. Mulet, Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique. Rôle des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de Casimir, Thèse de doctorat de l'Université Paris XI Orsay (2003).
- [14] I. Kukushkin, J. Smet, V. Kovalskii, S. Gubarev, K. von Klitzing, W. Wegscheider Spectrum of one-dimensional plasmons in a single stripe of two-dimensional electrons *Physical Review* B72 (2005) 1-4.
- [15] A. Wokaun, Surface-enhanced electromagnetic processes, *Solid State Physics* 38 (1984) 223-294.
- [16] M. Ordal, L. Long, R.J. Bell, S. Bell, R. Alexander, C. Ward, R.R. Bell, Optical properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared. *Applied Optics* 22 (1983) 1099-1119.
- [17] J. Agniel, Etude des Plasmons de Volume et Surface dans des couches minces, lisses et rugueuses d'argent, Thèse de doctorat de l'Université de Dijon (1978).
- [18] H. Ehrenreich, H. Philipp, Optical properties of Ag and Cu, *Physical Review* 128 (1962) 1622-1629.
- [19] E. Stern, R. Ferrel, Surface Plasma oscillations of a degenerate electron gas, *Physical Review* 120 (1960) 130-136.
- [20] F. Bardin, Capteur à fibre optique à gradient d'indice inversé basé sur la résonance plasmon de surface : applications à la détection d'espèces chimiques, Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2002).

- [21] B. Ong, X. Yuan, S. Tjin, J. Zhang, H. Ng, Optimised film thickness for maximum evanescent field enhancement of a bimetallic film surface plasmon resonance biosensor *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 1028-1034.
- [22] M. Watanabe, K. Kajikawa, An optical fiber biosensor based on anomalous reflection of gold, *Sensors and Actuators B* 89 (2003) 126-130.
- [23] O. Hugon, Conception et réalisation d'un transducteur à plasmon de surface en optique intégrée sur verre Application : Détecteur de molécules, Thèse de doctorat de l'Institut National polytechnique de Grenoble (1998).
- [24] D. Barchiesi, Pseudo modulation transfer function in reflection scanning near-field optical microscopy, *Optics Communications* 154 (1998) 167-172.
- [25] R. Fikri, T. Grosge, D. Barchiesi, Apertureless scanning near-field optical microscopy: numerical modeling of the lock-in detection, *Optics Communications* 232 (2004) 15-23.
- [26] B. Humbert, J. Grausem, and A. Burneau M. Spajer A. Tadjeddine, Step towards sum frequency generation spectromicroscopy at a submicronic spatial resolution, *Applied Physics Letters*, 78 (2001) 135-137.
- [27] J. Grausem, B. Humbert, A. Burneau, J. Oswalt, Subwavelength Raman spectroscopy, *Applied Physics Letters* 70 (1997) 1671-1673.
- [28] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas detection by means of surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators* 3 (1982) 79-88.
- [29] <http://www.biacore.com> (adresse visitée en 2006).
- [30] J. Homola, S.S.Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B* 54 (1999) 3-15.
- [31] J. Homola, Present and future of surface plasmon resonance biosensors: review, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 377 (2003) 528-539.
- [32] A. Otto, Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection, *Z. Physik* 216 (1968) 398-410.
- [33] A. Suzuki, J. Kondoh, Y. Matsui, S. Shiokawa and K. Suzuki, Development of novel optical waveguide surface plasmon resonance (SPR) sensor with dual light emitting diodes, *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 383-387.
- [34] J. Dostálek, J. Čtyroký, J. Homola, E. Brynda, M. Skalský, P. Nekvindová, J. Špírková, J. Škvor and J. Schröfel, Surface plasmon resonance biosensor based on integrated optical waveguide, *Sensors and Actuators B* 76 (2001) 8-12.
- [35] D. Cullen, R. Brown, C. Lowe, Detection of immuno-complex formation via surface plasmon resonance on gold coated diffraction gratings, *Biosensors* 3 (1987/88) 211-225.
- [36] M. Jory, P.Vukusic, J. Sambles, Development of a prototype gas sensor using surface plasmon resonance on gratings, *Sensors and Actuators B* 17 (1994) 203-209.
- [37] J. Homola, I. Koudelo, S.S.Yee, Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison, *Sensors and Actuators B* 54 (1999) 16-24.
- [38] J. Homola, S.S. Yee, Surface plasmon resonance sensor based on planar light pipe: theoretical optimization analysis, *Sensors and actuators B* 37 (1996) 145-150.
- [39] J. Homola, S. Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B* 54 (1999) 3-15.
- [40] C. Baird, D. Myszka, Current and emerging commercial optical biosensors, *Journal of molecular recognition* 14 (2001) 261-268.
- [41] W. Barnes, Surface plasmon-polariton length scales: a route to sub-wavelength optics, *Journal of Optics A* 8 (2006) S87-S93.

- [42] W. Hickel, W. Knoll, Surface-plasmon microscopy of lipid layers, *Thin Solid Films* 187 (1990) 349–356.
- [43] W. Hickel W.Knoll, Surface plasmon microscopic imaging of ultrathin metal coatings *Acta Metallurgica* 37 (1989) 2141-2144.
- [44] K-F. Giebel, C. Bechinger, S. Herminghaus, M. Riedel, P. Leiderer, U. Weiland, M. Bastmeyer, Imaging of cell/substrate contacts of living cell with surface plasmon resonance microscopy, *Biophysical Journal* 76 (1999) 509-516.
- [45] T.Zhang, H. Morgan, A. Curtis, M. Riehle, Measuring particle-substrate distance with surface plasmon resonance microscopy, *Journal of Optics A* 3 (2001) 333-337.
- [46] E. Aust, M. Sawodny, S. Ito, W. Knoll, Surface plasmon and guided optical wave microscopies, *Scanning* 16 (1994) 353-361.
- [47] I. Smolyaninov, C. Davis, A. Zayats, Image formation in surface plasmon polariton mirrors: Applications in high-resolution optical microscopy, *New Journal of Physics* 7 (2005) 1-7.
- [48] D. Courjon, C. Bainier, *Le champ proche optique théorie et applications*, Springer-Verlag France (2001).
- [49] D. Tsai, J. Kovasc, Z. Wang, M. Moskovits, V. Shalaev, J. Suh, R. Botet, Photon scanning tunneling microscopy images of optical excitations of fractal metal colloid clusters *Physical Review Letters* 72 (1994) 4149-4152.
- [50] S. Bozhevolnyi, I. Smolyaninov, A. Zayats, Near-field microscopy of surface-plasmon polaritons: Localization and internal interface imaging, *Physical Review B* 51 (1995) 17916-17924.
- [51] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D.W. Pohl, Local excitation, scattering, and interference of surface plasmons, *Physical Review Letters* 77 (1996) 1889-1892.
- [52] S. Bozhevolnyi, A.Boltasseva, T. Søndergaard, T. Nikolajsen, K. Leosson, Photonic bandgap structures for long-range surface plasmon polaritons, *Optics Communications* 250 (2005) 328-333.
- [53] W. Barnes, A. Dereux, T. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nature* 424 (2003) 824-830.
- [54] D. Kambhampati, W. Knoll, Surface-plasmon optical techniques, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4 (1999) 273-280.
- [55] Biosensing with surface plasmon resonance- How it all started, B. Liedberg, C. Nylander, I. Lundström, *Biosensors & Bioelectronics* 10 (1995) i-ix.
- [56] G. Zeder-Lutz, E. Zuber, J. Witz, M. Van Regenmortel, Thermodynamic analysis of antigen-antibody binding using biosensor measurements at different temperatures, *Analytical Biochemistry* 246 (1997) 123-132.
- [57] P. Nilsson, B. Persson, M. Uhlen, P. Nygren, Real-time monitoring of DNA manipulations using biosensor technology, *Analytical Biochemistry* 224 (1995) 400-408.
- [58] E. Saenko, A. Sarafanov, N. Greco, M. Shima, K. Loster, H. Schwinn, D. Josic, Use of surface plasmon resonance for studies of protein-protein and protein-phospholipid membrane interactions. Application to the binding of factor VIII to von Willebrand factor and to phosphatidylserine- containing membranes, *Journal of Chromatography A* 852 (1999) 59-71.
- [59] S. Svedhem, K. Enander, M. Karlsson, H. Sjöbom, B. Liedberg, S. Löfas, L. Martensson, S. Sjöstrand, S. Svensson, U. Carlsson, I. Lundström, Subtle Differences in Dissociation Rates of Interactions between Destabilized Human Carbonic Anhydrase II Mutants and Immobilized Benzenesulfonamide Inhibitors Probed by a Surface Plasmon Resonance Biosensor, *Analytical Biochemistry* 296 (2001) 188-196.
- [60] P. Schuck, Reliable determination of binding affinity and kinetics using surface plasmon resonance biosensors, *Current Opinion in Biotechnology* 8 (1997) 498-502.

CHAPITRE II

MISE EN OEUVRE DES CAPTEURS SPR À FIBRE OPTIQUE



Différentes étapes de préparation des fibres capteurs.

II.1 — INTRODUCTION

Après avoir présenté le phénomène des plasmons de surface et développé la physique qui ouvre des applications dans le domaine de détection, ce chapitre donne, dans un premier temps, un aperçu sur les fibres optiques et présente le principe des Capteurs à Fibre Optique (CFO) et leurs caractéristiques avantageuses. Ensuite, nous abordons en détail la fabrication des CFO particuliers fondés sur le principe de la résonance de plasmon de surface (SPR). Ces dispositifs particuliers, de la famille des CFO en général, sont caractérisés par le dépôt d'une couche métallique ultramince d'argent ou d'or, afin faciliter la création de plasmon de surface. Ensuite, nous détaillerons les différentes étapes de fabrication d'une fibre capteur en commençant par la gravure de la future zone sensible, sa métallisation et la caractérisation du dépôt effectué. Nous continuerons par la réalisation et l'étude du greffage sur la zone métallisée d'une couche de molécules organiques qui servira de protection et/ou de fonctionnalisation. Cette série de traitements se fait avant la caractérisation optique des fibres en vue d'application comme capteurs de molécules par SPR (chapitre III).

II.2 — GÉNÉRALITÉS SUR LES FIBRES OPTIQUES

La technologie et les applications des fibres optiques ont évolué rapidement durant ces dernières années. La lumière se propageant à l'intérieur des fibres optiques est sensible aux perturbations se produisant à l'extérieur du cœur. La transmission de la lumière dans ces fibres dépend de la nature et de l'intensité de la perturbation. Pour commencer, il nous semble important de préciser quelques notions sur les fibres optiques que nous serons amenés à évoquer tout au long de cette thèse.

Comme nous le montre la Figure II.1, la fibre optique est typiquement formée de trois couches concentriques, le cœur, la gaine optique et la gaine mécanique. La lumière se propage essentiellement dans le cœur de la fibre. Un faisceau lumineux injecté à l'une des extrémités de la fibre subit des réflexions totales à chaque dioptré (interface cœur-gaine) en raison de la différence d'indices du cœur et de la gaine (l'indice du cœur étant plus élevé que celui de la gaine), puis sort à l'autre extrémité.

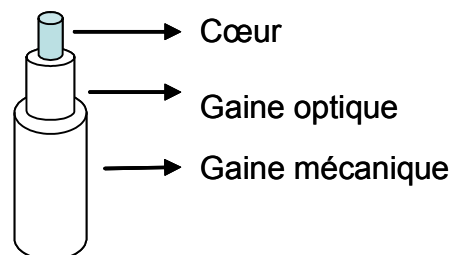


Figure II.1 : Fibre optique formée d'un cœur entouré par une gaine optique et une gaine mécanique.

Les fibres optiques sont classifiées en fonction du profil d'indice des différentes couches diélectriques constituant le cœur et la gaine. Nous distinguons deux types de fibres, les fibres à gradient d'indice et, les plus standard, les fibres à saut d'indice représentées dans la Figure II.2. Dans ce dernier cas, le cœur est homogène et son indice de réfraction constant. Enfin, toutes ces fibres peuvent être monomodes ou multimodes.

Quelque soit le type de la fibre, un faisceau lumineux sera d'autant mieux guidé qu'il parvient sous une incidence proche de la normale sur la face d'entrée de la fibre. Comme pour beaucoup de systèmes optiques, il existe un angle d'admission limite qui détermine le cône d'entrée au-delà duquel le rayon n'est plus guidé par la fibre. Cet angle d'acceptance noté θ_{acc} illustré sur la Figure II.2, définit l'ouverture numérique (ON).

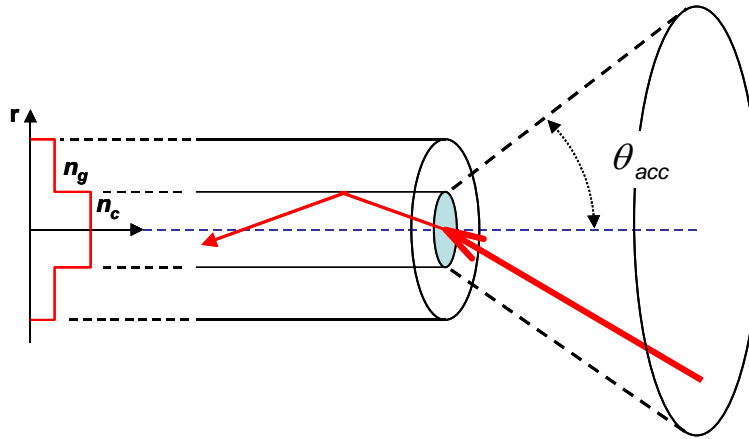


Figure II.2 : Fibre optique à saut d'indice [1]. Le cône d'incidence définit l'ouverture numérique de la fibre (n_g : indice de la gaine optique, n_c : indice du cœur).

Pour les fibres à saut d'indice, l'ouverture numérique se calcule à l'aide de la loi de Descartes ; dans un milieu extérieur à la fibre d'indice de réfraction n_s , un rapide calcul donne la relation qui relie l'ouverture numérique aux indices de réfraction du cœur et de la gaine optique (équation II.1 et 2)

$$n_s \sin \theta_{acc} = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad \text{équation II.1}$$

Si la fibre est dans l'air, on pose $n_s = 1$, et on peut alors écrire :

$$ON = \sin \theta_{acc} = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad \text{équation II.2}$$

Il en résulte que l'ouverture numérique est d'autant plus grande que le saut d'indice est important.

II.3 — CAPTEUR À FIBRE OPTIQUE (CFO)

II.3.1 — Définition

Un Capteur à Fibre Optique (CFO) est un dispositif comprenant au moins une fibre optique qui permet de recueillir des informations représentatives de grandeurs physiques observées. Cette observation se fait par l'intermédiaire d'ondes lumineuses circulant dans la ou les fibres. Depuis de nombreuses années, sous le vocable « capteur à fibre optique », est englobée une très grande diversité de capteurs dans lesquels la fibre joue des rôles très différents.

Si la fibre est l'élément sensible lui-même, le capteur est alors dit *intrinsèque*. Si la fibre joue le rôle de simple support pour le transport de l'information recueillie par une cellule sensible, le capteur est alors *extrinsèque*. Parfois, elle est uniquement un composant du capteur (modulateur, retardateur...).

Une contradiction entoure la notion de CFO et concerne « l'immunité » et la « sensibilité » des fibres vis à vis de l'environnement. Ce paradoxe, mis en exergue au début des années 1980 confronte l'idée suivante : d'une part les fibres optiques, en majeure partie développées pour les télécommunications, présentent l'avantage sur les câbles métalliques d'être insensibles aux perturbations environnantes ; d'autre part, les mots même de « capteurs à fibres » laissent entrevoir le fait que les fibres puissent être sensibles comme capteur. Depuis quelques années, les deux domaines tendent à se rapprocher : les réseaux de capteurs font appel aux deux techniques ; un grand nombre de capteurs à fibres « sensibles » sont interconnectés sur des bus ou des réseaux par d'autres fibres « insensibles ». Ainsi, les CFO fondés sur le principe de résonance plasmon de surface (SPR) répondent parfaitement à cette évolution, avec une zone sensible donc *intrinsèques* et une zone non traitée dite *extrinsèque* qui assure le transport de l'information de la source au spectromètre.

Le champ d'application des CFO est en expansion et couvre désormais presque tout l'ensemble de la mesure des grandeurs physiques. Les CFO présentent plusieurs avantages, ces derniers vont être rapidement listés dans le paragraphe suivant [1,2].

II.3.2 — Avantages des capteurs à fibre optique

Depuis 1980, l'utilisation des fibres optiques dans le domaine de la détection et des mesures est très répandue mais elle reste toutefois bien secondaire à l'utilisation des fibres dans les télécommunications. Ce développement néanmoins très important, les CFO le doivent aux nombreux avantages qu'elles procurent. En particulier, nous pouvons citer, la possibilité de **détection in situ**, les **faibles pertes** sur les signaux transportés (peu d'atténuation), le tout pour un **prix souvent réduit** et un **faible coût de maintenance**. Citons encore :

- la possibilité de faire des **mesures à distance** en utilisant la fibre comme capteur et porteur du signal ; cet avantage est particulièrement intéressant pour la détection de

polluants dans des environnements à hauts risques (substances toxiques ou bien températures élevées).

- Une **facilité du multiplexage**, ce qui permet des mesures simultanées sur plusieurs points d'échantillonnage.
- La possibilité de transmettre plusieurs longueurs d'ondes, provenant de signaux différents, dans une même fibre et dans la même direction de propagation. Ceci donne la possibilité de contrôler plusieurs substances avec le même capteur.
- La **miniaturisation** du capteur.
- La **flexibilité géométrique**, permettant l'accès à des endroits difficiles pour d'autres capteurs usuels.
- Le caractère inerte de la silice et de la lumière, les rendant moins dangereux dans les environnements explosifs que les capteurs utilisant des signaux électriques.
- La quasi-immunité des fibres optiques vis à vis des interférences électromagnétiques.

Ajoutons que dans des systèmes de CFO, l'absence de pièces mécaniques en mouvement élimine les phénomènes d'usure, ce qui offre à ce type de capteur une excellente potentialité de survie. En revanche, les CFO pour la détection d'espèces chimiques et biologiques sont généralement sensibles à des paramètres indésirables pour la détection. Un exemple est la non spécificité de ces capteurs, c'est à dire leur sensibilité à plusieurs espèces chimiques en même temps, ce qui nécessite alors des étapes de fonctionnalisation des zones sensibles.

II.3.3 — Architectures des CFO

De manière générale, l'architecture d'un CFO comporte les sous ensembles suivants :

Un émetteur de lumière : Les sources possibles sont les lampes halogènes, les lasers, les diodes électroluminescentes (DEL), les diodes lasers (DL)... Chacune de ces sources possède des caractéristiques différentes (puissance, cohérence, fiabilité, dimensions, prix...)

Une fibre optique : Celle-ci peut être multimodes ou monomode, à saut ou à gradient d'indice, elle est le plus souvent en silice.

Un transducteur : Une des caractéristiques physiques de la lumière traversant le transducteur (intensité, polarisation, longueur d'onde...) sera modifiée par le signal environnant à mesurer. Dans ce travail la zone sensible de la fibre constitue elle-même cet élément.

Un récepteur de la lumière : Ce sont des photomultiplicateurs, des photodiodes, des CCD. Le bruit associé aux détecteurs et leurs équipements électroniques, limite la capacité de détection. Il faut ajouter que la réponse du détecteur varie souvent en fonction de la longueur d'onde.

Une chaîne de traitement du signal : Elle peut comporter des étages d'amplification, des circuits de filtrage, un démodulateur extrayant l'information liée au paramètre recherché et souvent un logiciel gérant l'expérimentation et l'exploitation.

Des composants optiques complémentaires (Coupleurs, polariseurs, lames retards, connecteurs...) sont aussi souvent utilisés.

Ces sous-ensembles sont importants au fonctionnement du capteur, le choix de chacun d'eux doit donc être optimal, mais très souvent des compromis sont nécessaires pour des raisons économiques [1]. Concernant les équipements autres que les fibres optiques, nous préciserons nos choix au début du chapitre III.

II.3.4 — Configurations des capteurs SPR à base de fibres optiques

Dans la littérature nous avons recensé au moins 6 types de configurations expérimentales pour l'étude et le développement des capteurs SPR à fibre optique. Ces montages ont été développés pour les analyses dans des milieux liquides ou gazeux. Ces études sont basées sur l'emploi de fibres multimodes et monomodes [3-7]. Typiquement, ces CFO sont réalisés à partir de fibres optiques dont le cœur a été dénudé sur une longueur limitée (~15 mm) puis revêtu par une ou des couches métalliques (argent ou or en général).

Si la zone métallisée dite « *sensible* » se situe au milieu de la fibre, on parlera alors de capteur en transmission ou "in-line transmission-based" CFO à SPR [8]. La Figure II.3 présente en particulier le dispositif expérimental proposé par Abdelghani *et al.* [9]. Pour ce type de configuration, la lumière issue d'un laser ou d'une lampe halogène est injectée à une extrémité de la fibre et recueillie à l'autre extrémité par une photodiode ou un spectromètre. Selon que l'on injecte une lumière monochromatique ou une lumière polychromatique, le mode d'« interrogation » ne sera pas le même. Dans le premier cas, il faudra maîtriser l'angle d'injection du faisceau laser dans la fibre tel qu'il est décrit sur la Figure II.4 [5,6,10]. Il s'agit alors de mesurer la puissance lumineuse transmise en fonction de l'angle d'injection. Cette technique demande un ensemble de composants d'interrogation et de rotation qui compliquent le système et le rendent relativement encombrant. Dans le second cas, il sera nécessaire de disposer d'un spectromètre afin d'effectuer une analyse en énergie (longueur d'onde) [3,4,11]. Cette méthode consiste à mesurer les variations du minimum de transmission de la lumière dans la fibre en fonction de la longueur d'onde. Ce type d'analyse (source blanche et analyse spectrale) permet de contourner divers inconvénients liés au contrôle difficile de la polarisation et de l'analyse angulaire classique. D'autres méthodes ont été explorées comme l'étude de la modulation de phase [12] et de polarisation [13]. Pour les CFO, les méthodes les plus exploitées restent néanmoins l'interrogation angulaire ou spectrale.

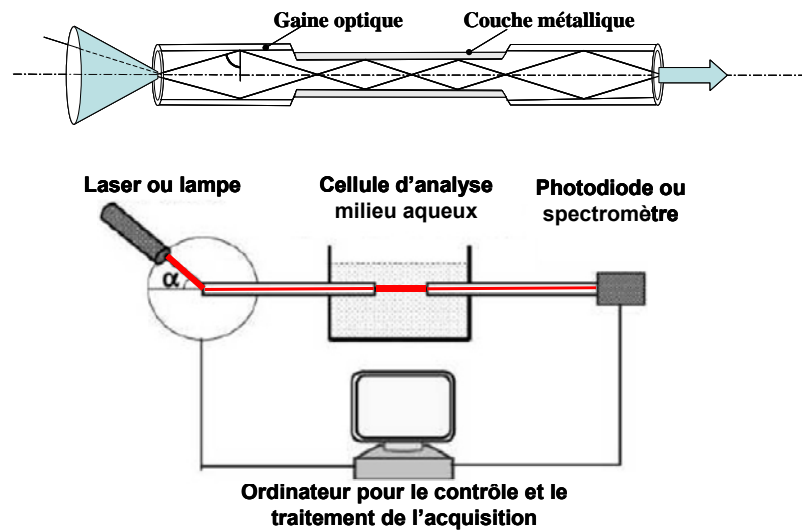


Figure II.3: CFO dite aussi « biconique » où la zone de détection se situe au milieu de la fibre optique [9].

Une autre configuration fondée sur la même idée existe dans la littérature. Il s'agit en particulier de l'utilisation de fibres formées par soudage de trois fibres de diamètres de cœur différents (Figure II.4). Cette configuration est appelée en anglais « heterocore structured » CFO [14]. Ici, on cherche délibérément à transmettre la lumière incidente du cœur vers la gaine optique, et c'est sur cette dernière que le dépôt métallique est réalisé. La lumière est ensuite réintroduite dans la fibre multimode et guidée jusqu'au système de détection. Cette géométrie à l'avantage d'être relativement simple à réaliser car elle ne nécessite pas le dénudage de la fibre. Elle permet de plus de réaliser des longueurs reproductibles de la zone sensible avec des jonctions nettes. Le principe de détection de cette configuration reste néanmoins le même, à savoir le SPR.

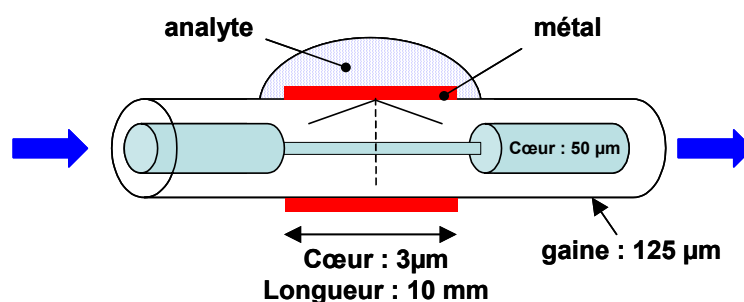


Figure II.4 : Illustration d'un CFO « heterocore » formé par le soudage de trois fibres optiques de même diamètre de gaine mais de diamètres de cœur différents [14]

Une dernière configuration en transmission décrite dans la littérature consiste à utiliser des fibres optiques courbées et fixées dans un bloc de silice comme nous le montre la Figure II.5. Dans cette configuration la gaine de la fibre est enlevée par polissage sur un seul côté [15,16]. D'après Slavik *et al.* [17], en interrogation spectrale, cette configuration de fibre permet d'atteindre des limites de détection de 5×10^{-7} RIU ce qui est excellent (RIU étant l'Unité de l'Indice de Réfraction, ou Refractive Index Unit en anglais). Signalons que pour ce type de capteur, le contrôle de la polarisation est indispensable du fait du caractère asymétrique du capteur.

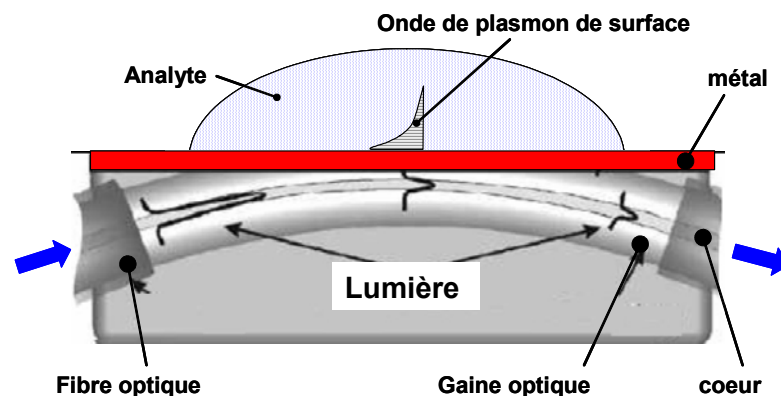


Figure II.5 : Illustration d'un CFO ayant sa zone sensible polie sur un seul côté de la fibre optique qui est fixée dans un bloc de silice [15].

Enfin, nous avons également recensé des montages qui utilisent des fibres dont la face d'entrée est clivée avec un angle de 45° . D'après les auteurs, cet angle permettrait une meilleure insertion de la lumière et permettrait en conséquence de travailler sur une gamme d'indice de réfraction plus large [18].

Dans ce qui précède nous avons parlé des CFO en transmission (in-line transmission based) ; Nous allons maintenant reporter des travaux réalisés sur des CFO parnt en réflexion, sont appelés en anglais "terminated reflection-based" CFO à SPR [8]. Le point commun des différentes configurations que nous allons lister, est que la lumière est injectée dans la fibre et qu'un miroir disposé sur la face de sortie réfléchit le signal (Figure II.6). L'avantage évident de ces configurations est qu'elles permettent une miniaturisation de la sonde puisque la partie sensible est réduite du fait du double passage de la lumière sur cette zone.

Nous avons recensé des travaux effectués sur des sondes de géométries effilées ou clivées comme représentées sur la Figure II.6 [11,20-22]. La géométrie « gravure droite » (Figure II.6.A) est la plus couramment utilisée. Récemment, des résultats sur des fibres dont les extrémités comportent quatre faces polies (tetra-tapered fiber optic sensors [23]) ont été publiés (Figure II.7.D) ; ce type de capteur a été développé pour ajuster les longueurs d'onde de résonance, mais aussi et surtout pour réaliser avec le même montage, deux études d'indice simultanément ; ceci est possible en contrôlant les longueurs d'onde de résonance sur deux zones clivées (les deux

autres zones étant considérées comme des miroirs). Cette modification de la géométrie paraît intéressante pour régler, en fonction des applications, la gamme de longueur d'onde de résonance sondée sans ajouter des couches diélectriques supplémentaires.

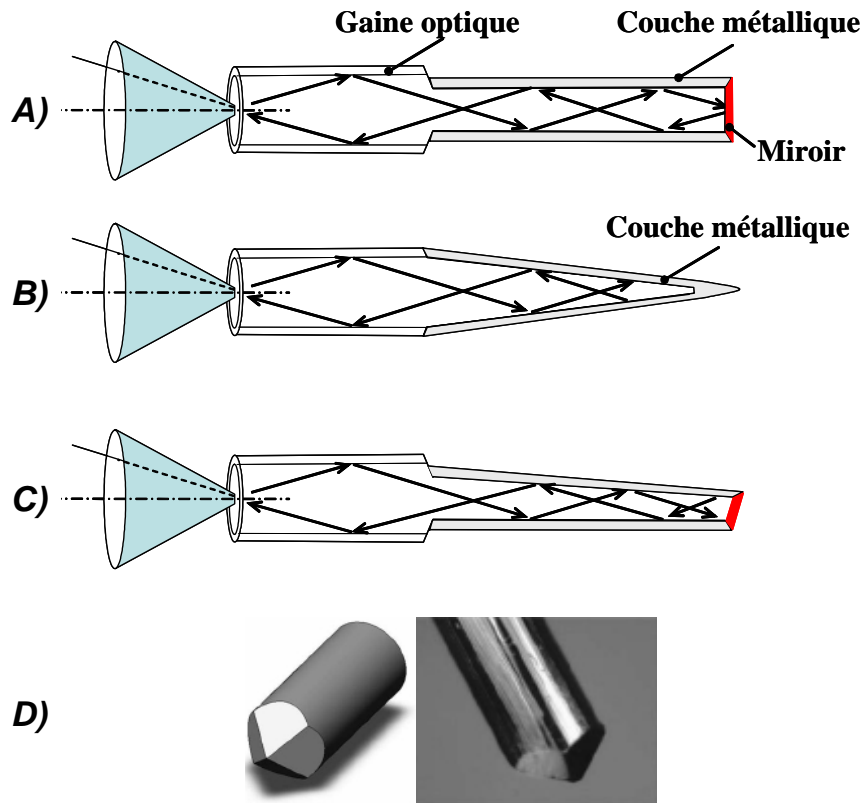


Figure II.6 : Différents clivages et/ou gravures d'extrémité de fibres utilisées comme CFO. A) gravure droite; B) gravure en pointe ; C) double face ; D) 4 faces polies.

Dans le même ordre d'idée, des travaux ont également été effectués, notamment avec les fibres « double face » (Dual-channel FOS), pour mesurer une auto-référence de l'indice de réfraction. Il s'agit ici de deux signaux indépendants mais qui proviennent de deux zones sensibles séparées d'une même fibre optique [24].

Citons enfin le développement de capteur SPR à fibre optique utilisant des pointes coniques gravées chimiquement en extrémité (Figure II.6.B et II.7). La fabrication de ce type de CFO est fondée sur la technologie des sondes de microscopes optiques en champ proche, ou SNOM [25-27]. Cette géométrie de pointe est particulièrement attractive et des essais sont en cours actuellement au laboratoire [27] (Figure II.7).

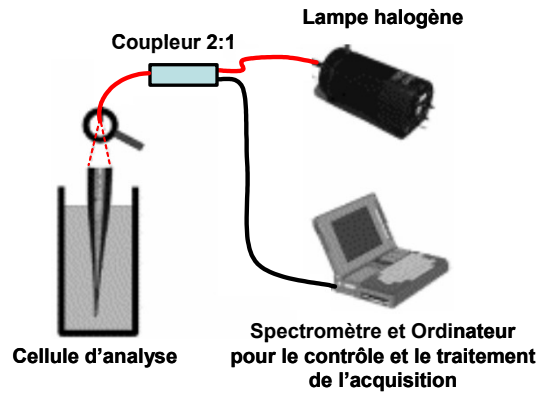


Figure II.7 : Capteur à fibre optique dont la zone sensible est une pointe conique [26].

Les applications des capteurs dont la zone sensible est en extrémité de fibre optique sont très prometteuses mais la construction de ces CFO en réflexion (terminated reflection-based systems) demeure relativement lourde. Aujourd'hui, les CFO en transmission (biconique) sont considérés les plus efficaces et les plus simples de réalisation. De ce fait, c'est la géométrie que nous avons choisie dans ce travail et que nous allons développer dans la suite de ce chapitre.

II.4 — RÉALISATION DE CAPTEURS SPR À FIBRES OPTIQUES

Afin d'utiliser une fibre optique comme transducteur du CFO à SPR, celle-ci doit être soumise à une série de traitements préalables essentiels pour pouvoir générer les conditions de résonance plasmon de surface. Notre choix s'étant porté sur une configuration de fibre dite **biconique**, les différentes étapes de préparation peuvent être résumées ainsi (Figure II-8) : une fibre multimodale est dénudée de ses gaines mécanique et optique (Figure II.8, étape 1) puis la zone ainsi créée est recouverte d'une couche métallique, siège de résonances plasmons permettant la détection de substances environnantes (Figure II.8, étape 2). Finalement, une couche organique de protection ou de fonctionnalisation vient recouvrir le « manteau » métallique (Figure II.8, étape 3) avant de passer à l'étape finale de mesure que sera l'objet des chapitres III et IV.

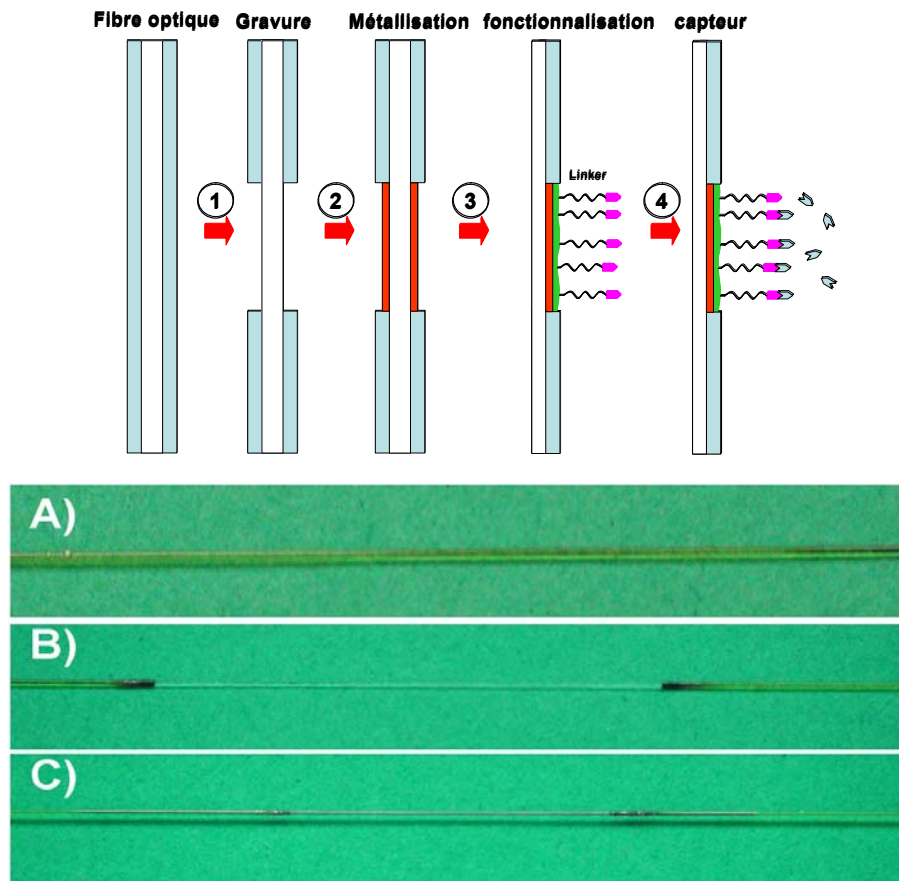


Figure II.8 : différentes étapes de préparation des fibres capteur. Photo A) fibre optique non dénudée ; Photo B) fibre optique dont la gaine mécanique a été enlevée ; Photo C) fibre optique métallisée après gravure chimique de la gaine optique.

II.4.1 — Choix des fibres

Une attention particulière doit être accordée au choix de la fibre optique. Les caractéristiques inhérentes, comme l'ouverture numérique ou encore le diamètre du cœur, peuvent effectivement influencer la réponse du capteur. Ils agissent directement sur la précision et la sensibilité comme nous le verrons au chapitre IV. Dans ce travail nous avons commencé par tester plusieurs types de fibres de taille, nature, d'ouverture numérique (ON) et de diamètres différents.

Notre choix s'est initialement arrêté sur des fibres optiques multimodes à saut d'indice. Ces dernières sont faciles à manipuler et il est beaucoup plus aisé d'y injecter le faisceau lumineux (laser, lumière blanche). De plus, les fibres multimodes permettent une étude spectrale sur une large gamme de longueur d'onde par rapport aux fibres optiques monomodes. Le tableau II.1 regroupe les différentes fibres envisagées et testées en début de thèse.

Tableau II.1 : Description succincte des fibres testées

Référence	ON	Nature du cœur diamètre/ indice	Gaine optique diamètre	gaine mécanique diamètre/ indice
TCL MA 200H ^(b)	0,22	Silice/200 μ /1,457 ^(c)	Silice dopée/220 μ m	Polymide/250 μ m
FT 200 EMT(3M) ^(a)	0,39	Silice /200 μ /1,457 ^(c)	TECS™/225 μ m	TEFZEL/500 μ m
FT 400 EMT(3M) ^(a)	0,39	Silice /400 μ /1,457 ^(c)	TECS™/425 μ m	TEFZEL/730 μ m
BFL 37 400^(a)	0,37	Silice /400μ/1,4536^(d)	polymère/430μm	TEFZEL/730μm
BFH 48 400 ^(a)	0,48	Silice /400 μ /1,4536 ^(d)	polymère/430 μ m	TEFZEL/730 μ m
BFL 37 600 ^(a)	0,37	Silice /600 μ /1,4536 ^(d)	polymère/630 μ m	TEFZEL/1040 μ m
BFH 48 600 ^(a)	0,48	Silice /600 μ /1,4536 ^(d)	polymère/630 μ m	TEFZEL/1040 μ m

^(a) Fournisseur Thorlabs, ^(b) Fournisseur Sedi, ^(c) pour 633nm, ^(d) pour 800nm.

Pour optimiser le capteur, un compromis doit être fait entre le diamètre de la fibre et la longueur de la zone sensible. Nous avons choisi des fibres d'un diamètre de cœur de 400 μ m pour une longueur de zone sensible de 20 mm. Les fibres plus fines, c'est-à-dire de diamètre plus faible sont très délicates à manipuler (fibre fragilisée par l'absence de gaine mécanique). Les fibres de fort diamètre quant à elles demandent une zone sensible plus longue ce qui, là aussi, fragilise le capteur.

L'influence physique de ces paramètres (comme l'ouverture numérique qui joue un rôle prépondérant en définissant la largeur de la courbe de résonance) sera montrée dans le chapitre IV. Dans notre cas, l'ouverture numérique du système optique doit tenir compte de tous les éléments (source, fibre et spectromètre). Le miroir de collimation du spectromètre que nous avons utilisé est optimisé pour des ouvertures numériques de 0,22 ; cette valeur est considérée par la suite comme étant l'ON du système car toutes nos fibres testées avait une ON supérieure ou égale à cette valeur. Il faut noter qu'une ouverture numérique plus petite aurait réduit d'une façon importante le cône d'acceptance de la lumière ($<13^\circ$).

II.4.2 — Dénudage et gravure des fibres

Les fibres optiques que nous avons testées (tableau II.1) ayant des revêtements et des gaines optiques de nature différente (silice, polyimide, *TECS* et *Tefzel*), nous avons dû mettre au point différentes méthodes de dénudage. A chacun de ces matériaux correspond une procédure bien particulière. Dans tous les cas, la zone dénudée de la fibre a été éloignée de la face d'entrée de la fibre, condition essentielle pour que les modes et les polarisations de l'onde incidente se mélangent.

Pour enlever les gaines optiques en silice, une gravure chimique par acide fluorhydrique (HF) a été nécessaire. La gravure de la fibre se fait horizontalement dans une cuve en plastique (PVC) cylindrique (diamètre intérieur de 2 cm) remplie d'acide fluorhydrique, afin de créer la forme biconique de la fibre. Le volume relativement important de la cuve assure un renouvellement

permanent de l'acide sur la surface de silice, sans pour autant demander une quantité supérieure au besoin. La cuve est entaillée sur un centimètre afin de maintenir la fibre horizontalement immergée dans l'acide. Les entailles ont une largeur ne dépassant pas le millimètre. La tension superficielle de l'acide sur le plastique maintient le liquide à l'intérieur de la cuve.

Pour étudier la variation du diamètre de la fibre en fonction du temps de gravure (courbe d'attaque) nous avons trempé dans une solution de HF concentrée à 40%, des fibres de 20 cm de longueur dont la partie gravée représente 2 cm, et ceci pour différentes durées allant de 5 à 90 minutes. A l'aide de photos prises avec un microscope optique, nous avons mesuré les diamètres avec une précision d'environ 5 μm puis nous avons tracé la courbe d'attaque (Figure II.9). Pour des mesures plus précises, et afin de vérifier l'état de la surface gravée, des photos ont été prises avec le microscope électronique à balayage à effet de champ MEB (SEM - JEOL JSM 6400 F1) (Figure II.10).

Pour la gamme de temps balayés, la courbe d'attaque Figure II.9 peut être grossièrement approximée linéairement. La vitesse de gravure est alors calculée à l'aide de la pente de la courbe de tendance exprimée par l'équation $D(\mu\text{m}) = -1,40 \times t(\text{min}) + 220$ avec D le diamètre de la fibre et t le temps en minute (relation valable pour des fibres de diamètre initial de 220 μm). Cette courbe nous a permis de connaître le temps minimum de gravure pour atteindre le coeur de la fibre, soit environ 11 minutes.

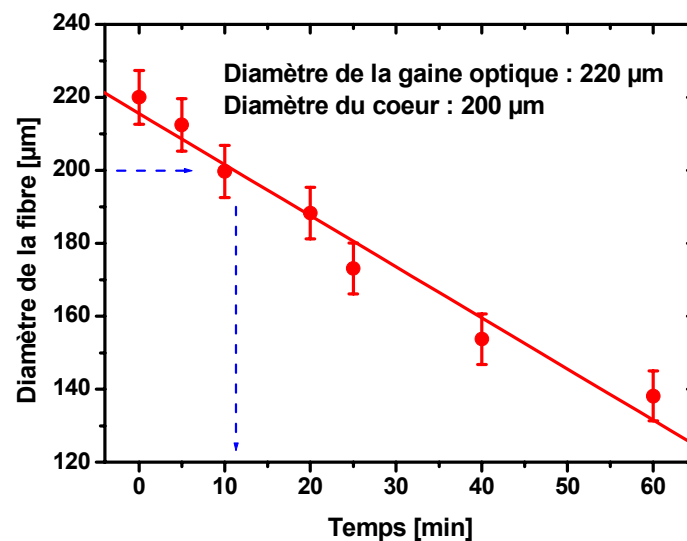


Figure II.9 : Courbe d'attaque de la fibre *TCL MA 200H* en fonction du temps de gravure.

La gravure chimique reste néanmoins délicate à contrôler, et nécessite l'utilisation d'acides très dangereux (souvent interdits sans autorisation dans les laboratoires CNRS). De plus, les perturbations extérieures (vibrations) peuvent entraîner des irrégularités de gravure et une rugosité de surface importante. Une conséquence de ce mauvais état de surface sera la formation d'un dépôt métallique inhomogène lors de l'étape suivante de réalisation du capteur.

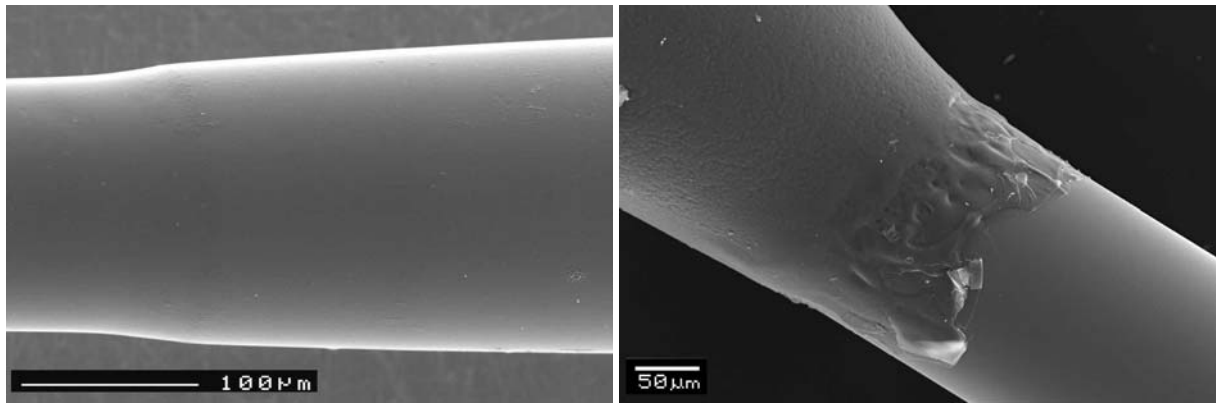


Figure II.10 : Photos de microscopie électronique à balayage MEB ; photo de gauche : jonction conique formée par gravure chimique d'une fibre de gaine optique en silice (fibre *TCL MA 200H*) ; photo de droite : jonction après traitement thermique pour une fibre avec gaine optique en polymère (fibre *FT 200 EMT*) .

Malgré tous ces désavantages, la gravure par HF de fibres optiques en silice reste incontournable pour la réalisation de CFO à géométries spécifiques (pointes en particulier).

Pour le dénudage des gaines mécaniques en polymère *Tefzel* ou polyimide, plusieurs essais ont été réalisés en particulier par attaque chimique (solubilisation dans différents solvants organiques), par coupure avec une lame de scalpel ou une pince et finalement par carbonisation par une flamme (traitement thermique). La méthode thermique fut retenue car elle offrait le meilleur état de surface pour les fibres sélectionnées tout en étant la plus simple.

Après le dénudage par une attaque thermique, qui ôte le polymère sans fragiliser la fibre, un nettoyage à l'acétone termine d'enlever les résidus et conserve une surface lisse. La propreté de la surface de la fibre est primordiale pour assurer une bonne reproductibilité du capteur.

La longueur de la zone sensible est conditionnée par les dimensions du système de métallisation. Néanmoins il faut également tenir compte que la zone sensible ne doit pas être trop longue car la fibre deviendrait trop fragile, ni trop petite si l'on souhaite générer plusieurs réflexions dans la zone sensible (Figure II.11).

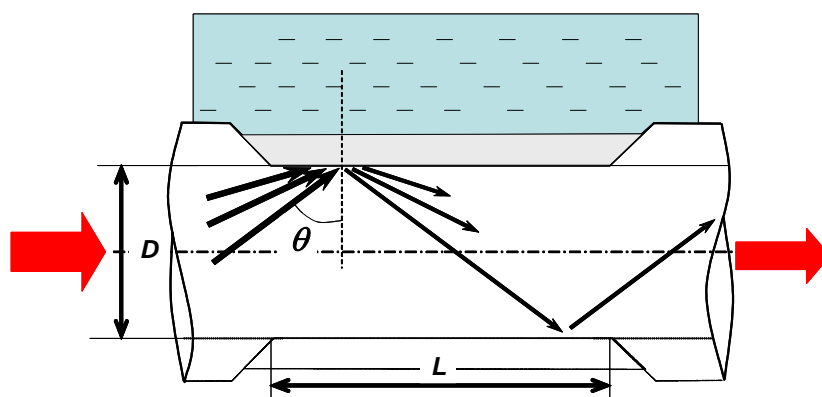


Figure II.11 : Réflexions multiples du faisceau lumineux sur la zone sensible.

En effet, un calcul géométrique simple permet de prévoir le nombre de réflexion N que subira un rayon de lumière entrant dans la zone sensible avec un angle θ par rapport à la normale à l'interface cœur/métal. Cette expression est donnée par l'équation II.3 où D est le diamètre du cœur θ l'angle d'incidence sur l'interface cœur/dépôt métallique et L la longueur sensible (voir Figure II.11).

$$N = \frac{L}{D \times \tan \theta} \quad \text{équation II.3}$$

Ainsi pour une ouverture numérique de 0.22, un diamètre de cœur de 400 μm et une longueur sensible de 20 mm, le rayon d'angle $\theta = 80^\circ$ subira environ 9 réflexions alors que celui arrivant sous une incidence de $\theta = 89^\circ$ subira une seule réflexion en moyenne. Ceci sera pris en compte dans les simulations numériques développées au chapitre IV.

Finalement, les fibres BFL-400 traitées sur 20 mm ont été retenues comme le meilleur compromis par rapport à l'ensemble des points cités. Les caractéristiques de cette fibre et ses propriétés de transmission sont présentées tableau II.1 et Figure II.12 respectivement. On pourra noter la très bonne transmission dans la gamme d'intérêt comprise entre 500 et 1100 nm.

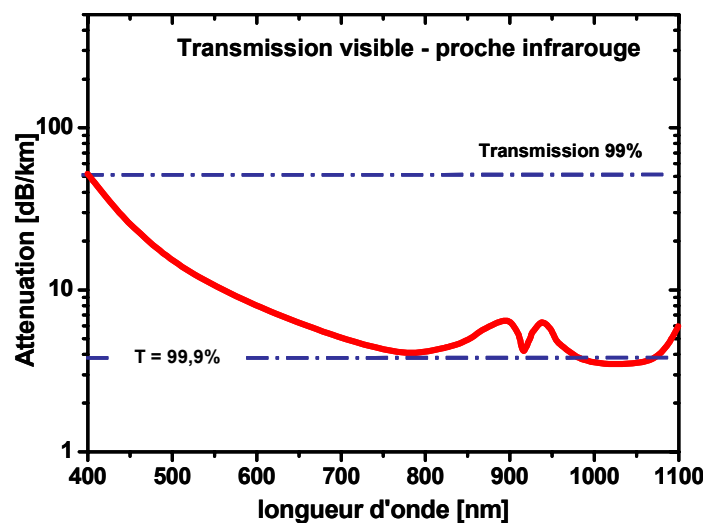


Figure II.12 : transmission dans la gamme 400-1100 nm de la fibre BFL-400, utilisée par la suite dans notre travail expérimental [28].

II.4.3 — Métallisation des fibres

Les résonances plasmons ont lieu à l'interface d'une couche métallique et d'un milieu extérieur souvent appelé *analyte*. La surface métallique en contact avec l'analyte va alors être le siège d'excitations de plasmons dont les conditions sont liées directement aux caractéristiques optiques du milieu extérieur. Ainsi, le phénomène SPR peut être observé dans le domaine visible avec des métaux nobles présentant des transitions interbandes déjà évoquées au chapitre I (5s-4d

pour l'argent par exemple). Les CFO sont métallisés principalement avec de l'or, ce qui nécessite une couche d'adhérence (e.g. Cr) [14], ou bien avec de l'argent [29]. Quelques travaux ont étudié des capteurs à SPR en utilisant de l'aluminium et du cuivre [30], ou du palladium [31]. La littérature reporte aussi des travaux sur des capteurs composés de couches bimétalliques d'argent et d'or ; Ces doubles couches métalliques Ag/Au sont utilisées pour profiter de la sensibilité de l'Argent tout en conservant la stabilité chimique du capteur à l'aide d'une couche en surface d'or [32].

La plupart des travaux déposent le film mince métallique par PVD (Physical Vapor Deposition), surtout par évaporation thermique, mais quelques articles recensent l'utilisation de la pulvérisation cathodique. Dans ces deux cas, des systèmes de rotations et de fixations spécifiques de la fibre à l'intérieur du réacteur sont développés [14].

Il est aussi intéressant de signaler la fabrication de surface nanostructurées par des îlots d'Or [33] ou par dépôts de nanoparticules métalliques, et ceci dans le but d'augmenter la sensibilité des capteurs en confinant la résonance plasmons de surface. Dans ce cas, on parlera de résonance plasmons de surface localisés (Localized Surface Plasmon Resonance LSPR ou LSPR) et non plus délocalisés comme dans la plupart des cas [34,35]. Cette technique sort du cadre de ce travail et ne sera pas étudiée ici, même si elle reste une voie très prometteuse.

Dans ce travail, deux méthodes de métallisation ont été envisagées : le dépôt par évaporation thermique (effet Joule) et le dépôt par pulvérisation cathodique. Ces deux méthodes font parties des techniques PVD (Physical Vapor Deposition).

a - Métallisation par évaporation thermique (effet joule)

Nous avons déposé les films métalliques (or et argent) autour du cœur de la fibre dénudée par évaporation thermique dans un bâti d'évaporation assez ancien (Alcatel). Le vide à l'intérieur du bâti, de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, est assuré par un système de pompage constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile. L'argent (Goodfellow pureté 99,99%) et l'or (Goodfellow pureté 99,95%) sont évaporés dans un creuset en molybdène. Pour adapter cette technique à la géométrie circulaire de la fibre, nous avons conçu un système de rotation intégré. Ce système permet à la fibre dénudée de tourner autour de son axe dans le bâti d'évaporation. La vitesse de rotation est ajustée à l'aide d'un moteur pas à pas afin de déposer un film homogène autour du cœur.

Une première série d'expériences a mis en évidence que l'intensité de l'alimentation du creuset, la fréquence de rotation de la fibre et la pression dans l'enceinte ont une influence directe sur la morphologie du dépôt métallique. Le bâti n'étant pas équipé de balance à quartz ni de programmateur (courant, temps), il était pour ainsi dire impossible de contrôler ces paramètres. Néanmoins, dans un souci de reproductibilité, nous avons essayé de fixer le maximum de paramètres expérimentaux, seule la masse du métal dans le creuset était ajustée. A titre indicatif nos paramètres étaient les suivants : fréquence de rotation de la fibre : 0,5 Hz, pression : $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, intensité d'alimentation de la résistance chauffante : 39 A pour l'argent et 43 A pour l'or, distance creuset-fibre : 7,4 cm.

Épaisseur du dépôt métallique

Pour mesurer expérimentalement les épaisseurs de la couche métallique déposée sur une fibre cylindrique de rayon 400 μm , nous avons effectué délicatement, à l'aide d'une lame de scalpel, une rayure dans le dépôt métallique. La marche ainsi créée représente une coupure propre entre le dépôt métallique et la silice. La zone de la couche métallique comportant cette marche est ensuite imagée (Figure II.14), à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM – VEECO-Nanoscope IIIa) en mode contact (C-AFM). Le profil des hauteurs extrait à partir de l'image C-AFM permet de calculer l'épaisseur moyenne du film dans la plage délimitée par l'encadré noir de la Figure II.13.

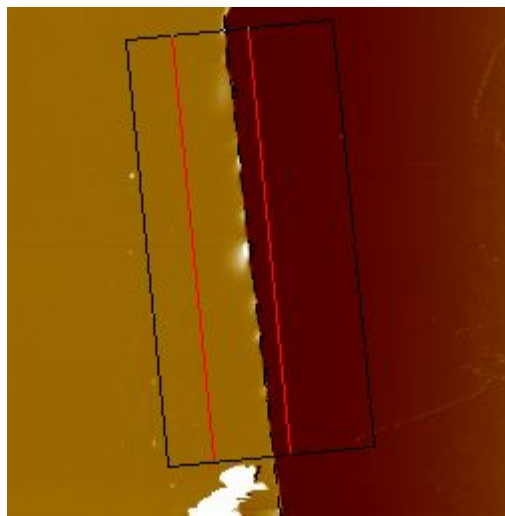


Figure II.13 : Image C-AFM (25 x 25 μm) réalisée au niveau d'une rayure. Le cadre noir indique la zone de mesure des hauteurs dont la moyenne sur l'ensemble des lignes est donnée dans la Figure II.14. En particulier, les deux lignes rouges indiquent les deux lignes de hauteurs ayant servi pour la mesure de l'épaisseur.

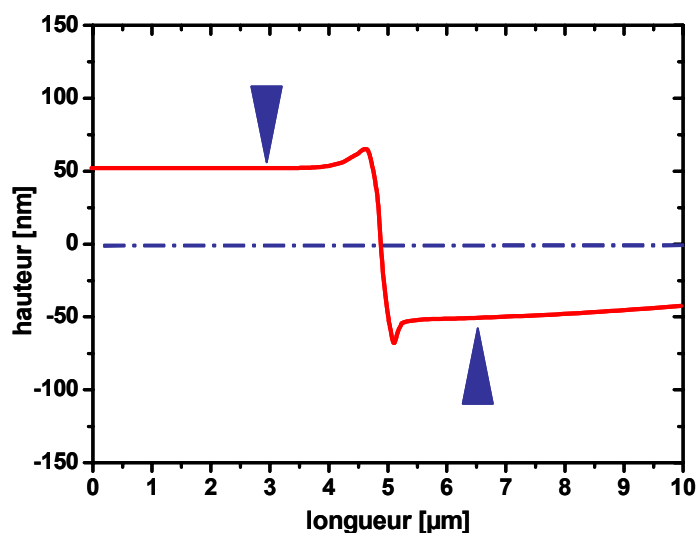


Figure II.14 : moyennes des hauteurs mesurées à partir de l'image C-AFM présentée Figure II.13.

Le tableau II.2 suivant reporte les résultats d'une étude paramétrique visant à prévoir l'épaisseur en fonction de la quantité de métal évaporé. Ces valeurs d'épaisseur ne varient pas de façon linéaire en fonction de la masse évaporée.

Tableau II.2 : Résultats des mesures d'épaisseur obtenues par microscopie à force atomique AFM.

Argent		Or	
masse en mg	épaisseur en nm	masse en mg	épaisseur en nm
11,2	28	80,0	37
17,0	52	83,1	50
24,3	62	99,9	43
27,1	73		
35,8	78		
67,3	86		

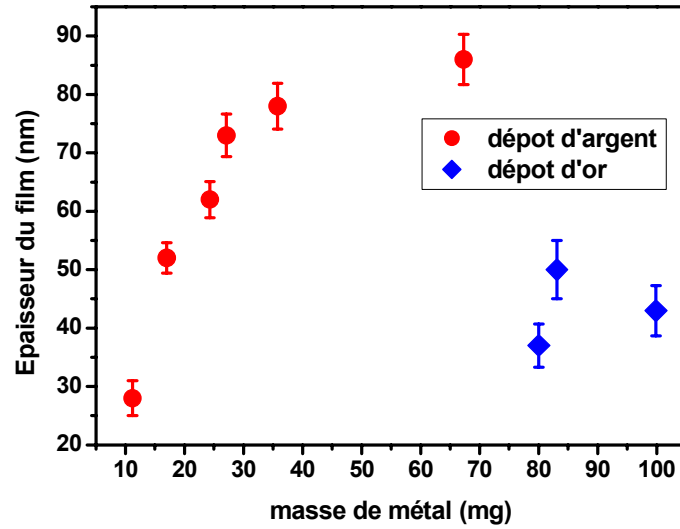


Figure II.15 : épaisseur (déterminée par C-AFM) des couches obtenues en fonction des masses de métal déposées dans le creuset.

Sur la base de cette étude paramétrique, l'épaisseur de la couche métallique n'étant pas réellement prévisible, elle fut toujours vérifiée expérimentalement après chaque utilisation du capteur.

Rugosité du dépôt métallique

La rugosité des surfaces métalliques est connue depuis longtemps pour son influence sur les plasmons de surface. En particulier, cette rugosité peut être recherchée en spectroscopie Raman SERS pour exalter le signal (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering). Dans ces conditions on parle de plasmons localisés de surface. Dans ce travail, faute de pouvoir contrôler réellement la rugosité, nous avons voulu au moins la caractériser. La grandeur que nous avons retenue est le RMS (roughness mean square) qui est une valeur d'écart type calculée à l'aide du logiciel Nanoscope du microscope AFM. [36]. Elle est donnée par l'équation II.4.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_i - z_{mean})^2}{n}} \quad \text{équation II.4}$$

où z_i est la hauteur mesurée du point i , z_{mean} est la hauteur moyenne de la surface et n le nombre de points de mesure ($n = 512 \times 512$) pour une image complète (Figure II.16).

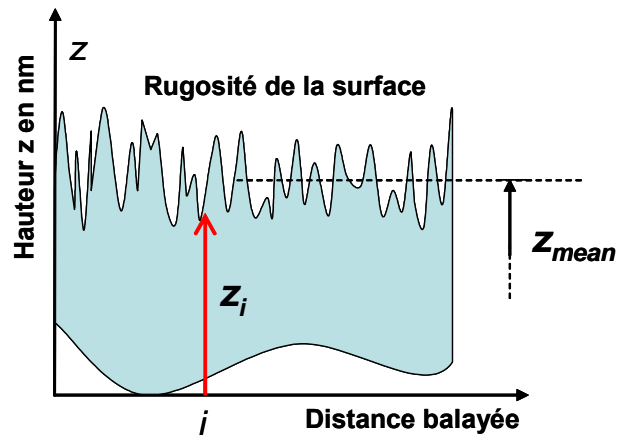


Figure II-16 : Schéma définissant les hauteurs des points i , et la hauteur moyenne d'une image AFM (ici représenté sur une ligne pour simplification).

Plusieurs fibres métallisées à l'or et à l'argent ont été étudiées par AFM. Les images de surfaces ont alors été enregistrées dans le mode contact intermittent de l'AFM (TM-AFM) (Figure II.17). Sur chacune d'elle nous avons effectué des mesures sur trois zones différentes. Pour chaque zone nous avons mesuré la rugosité **RMS** et nous avons évalué la taille des grains ; ces valeurs ont été moyennées, et nous les résumons dans le tableau II.3.

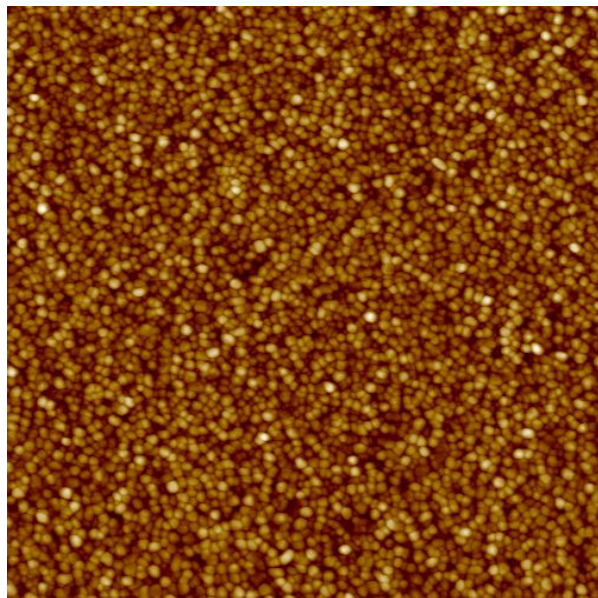


Figure II.17 : Image (TM-AFM) de la surface d'un dépôt d'or montrant le caractère granulaire de la couche ainsi que sa rugosité (image $2 \times 2 \mu\text{m}$, dynamique des hauteurs z_i ou contraste : 24 nm).

Tableau II.3 : Rugosité et taille des grains moyens, mesurés par AFM pour les dépôts d'Au et d'Ag sur fibres optiques (moyenne réalisée sur une dizaine de fibres pour chaque métal).

	Rugosité RMS moyenne en nm	Taille des grains moyenne en nm
Dépôt Au	2 ± 1 nm	20 ± 5 nm
Dépôt Ag	6 ± 2 nm	28 ± 5 nm

b - Métallisation par pulvérisation cathodique

Une autre technique a été envisagée pour le dépôt métallique, dans le but d'améliorer l'état de surface de nos fibres capteurs, la pulvérisation cathodique par plasma. Avant de présenter le dispositif utilisé, rappelons brièvement le principe de la pulvérisation.

Par rapport à l'évaporation thermique, où la vapeur métallique est créée par élévation de la température du métal à déposer, dans la pulvérisation, la source de vapeurs métalliques (cathode dans la décharge) reste bien en dessous de la température de fusion, on parle d'un procédé 'froid'. En effet, les ions produits par le plasma (mélange gazeux de particules chargées, notamment d'électrons et d'ions) sont accélérés dans la chute de potentiel constituée devant la cathode. Subséquemment, ils bombardent la cathode avec des énergies qui peuvent atteindre plusieurs centaines d'électron-Volts ($1 \text{ eV} \approx 11600^\circ\text{K}$). A ces énergies, les particules projectiles (ions) pénètrent la matière sur plusieurs monocouches induisant des cascades collisionnelles sur les atomes 'cibles' (matériau de la cathode). Ces derniers, par la redistribution de la quantité de mouvement et de l'énergie, peuvent recevoir un quanta suffisant pour vaincre l'énergie de liaison en surface ('Binding energy' $\approx 5 \text{ eV}$ pour les métaux) et ainsi, quitter la cathode sous forme atomique (vapeur). Une fois en phase gaz, les atomes métalliques diffusent jusqu'au substrat – en occurrence la fibre – pour s'y déposer. Plus la pression est basse dans la décharge, plus le transport de la matière pulvérisée est facilité.

Un nouveau système spécifique de pulvérisation a été conçu et réalisé au sein de l'équipe Plasma et Couches Minces (PCM) de l'IMN. Il faut noter que la métallisation à l'aide de cette technique pour des CFO à SPR n'a jamais été reportée à ce jour dans la littérature. Ce procédé plasma utilise une cathode creuse cylindrique, spécialement adaptée à la géométrie des fibres. Elle est dérivée de la structure proposée pour la métallisation des pointes SNOM [37].

Cette méthode, comme l'évaporation thermique, présente l'avantage d'une grande versatilité, autrement dit, elle est applicable à une grande variété de matériaux inorganiques : métaux, alliages, conducteurs ou isolants. Elle reste également très attractive pour les raisons rappelées ci-dessous.

- Procédé 'froid' - température de l'échantillon moins élevée, ce qui réduit les dégâts causés par la chaleur ($< 350 \text{ K}$).
- Ce procédé permet une meilleure adhérence et il offre donc la possibilité d'une meilleure rigidité du dépôt et par suite un capteur moins fragile.

- La technique est économique et grâce à la faible quantité de métal utilisé (dû aux petites dimensions de la cathode et à la géométrie cylindrique qui permet de récupérer les atomes non déposés sur la fibre).
- Elle offre une simplification technique par l'élimination du système de rotation de la fibre.

Enfin, la température (l'énergie cinétique) des atomes pulvérisés peut être contrôlée par la modification des paramètres externes de la décharge (pression, tension de cathode, etc.). Ce procédé permet donc d'agir sur le mécanisme de croissance de la couche métallique ; contrairement à la technique d'évaporation qui présente un seul type de dépôt.

Cependant, très peu de dépôts présentaient une épaisseur uniforme sur 20 mm, la longueur de la fibre dénudée. De ce fait, nous n'avons pas étudié la réponse de CFO métallisés par cette méthode faute de dépôt reproductible mais nous avons tout de même caractérisé ce dépôt effectué par pulvérisation.

A l'aide de micrographies MEB, nous avons pu observer l'état de surface des dépôts réalisés par plasma. Différentes morphologies ont été obtenues, parmi lesquelles quelques dépôts homogènes avec une meilleure compacité que le dépôt thermique, ainsi que des tailles de grains plus petites (Figure II.18). Ceci s'explique par l'énergie cinétique des atomes métalliques, supérieure dans le cas de la pulvérisation par rapport à l'évaporation.

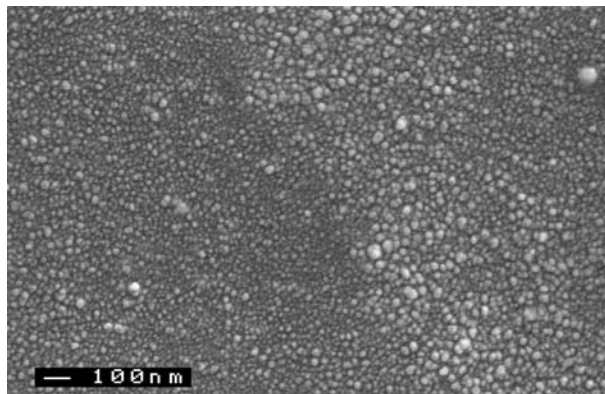


Figure II.18 : Micrographie MEB d'une fibre métallisée par pulvérisation cathodique (argent). Morphologie « granulaire » à l'échelle nanométrique et film compact.

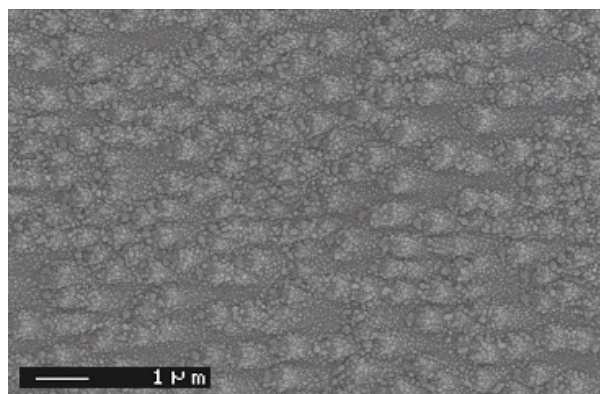


Figure II.19 : Micrographie MEB d'une fibre métallisée par pulvérisation cathodique (argent). Morphologie sous-micronique, où l'on distingue clairement une direction préférentielle.

En augmentant la pression, d'autres morphologies sont obtenues (Figure II.19). Ainsi, sur la Figure II.19, nous remarquons la direction granulaire privilégiée du dépôt d'Argent probablement associée à la direction de croissance des cristaux d'argent.

Ces résultats sont encourageants car ils valident la possibilité de métalliser une fibre par pulvérisation plasma. Cependant, le réacteur de dépôt doit être adapté afin de répondre aux critères de réalisation d'une fibre capteur SPR. Des modifications sont en cours sur le dispositif disponible au PCM. Une étude complémentaire sera déterminante pour qualifier ce procédé.

II.5 – FONCTIONNALISATION DES SURFACES : GREFFAGE DE MOLÉCULES AUTO-ASSEMBLÉES (SAM)

Pour protéger et rendre sélectif les capteurs SPR, un traitement de la surface métallique par une couche organique est fréquemment utilisé. Cette couche superficielle a montré son efficacité pour protéger l'argent contre l'oxydation. Ainsi les CFO gagnent en stabilité, pouvant alors être utilisés plusieurs mois sans modification de la réponse SPR [38].

Dans ce travail, nous avons greffé sur la couche métallique du capteur une couche de dérivées organiques à base de thiols, en suivant un protocole de greffage de monocouche auto-assemblée (SAM pour 'Self Assembled Monolayer'). La préparation des solutions s'est effectuée en diluant ces thiols dans de l'éthanol absolu [38]. Ces solutions ont ensuite été conservées au froid (+4°C) et à l'abri de la lumière, pour une durée maximale de stockage de 5 jours. Notons que les thiols utilisés sont des substances fragiles, et pour limiter tout risque de contaminations accidentelles nous avons utilisé de la verrerie neuve et propre pour chaque préparation. La liste des thiols utilisés dans ce travail est présentée avec quelques-unes de leurs propriétés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Liste des thiols utilisés et leurs caractéristiques.

Formule	Description	Référence-pureté ^(a)	Masse molaire
HS—C₃H₇	1-Propanethiol	(P 50757 - 99%)	76,16
HS—C₁₈H₃₇	1-Octadecanethiol	(O 1858 - 98%)	286,56
HS—C₁₂H₂₅	1-Dodecanethiol	(44 130 - 97%)	202,4
HS—C₂H₄—NH₂	2-Aminoéthanethiol ou Cystéamine	(M 9768 - 95%)	77,15

^(a) Sigma-Aldrich

Pour « thioliser » nos capteurs, la fibre est plongée pendant 2 heures à température ambiante, dans une solution de thiols de concentration 1mM. Le processus de greffage est un processus spontané, il est représenté sur la Figure II.18. Un balayage d'azote gazeux est conseillé pour éviter l'altération, notamment l'oxydation des surfaces. Ensuite, les fibres sont rincées à l'éthanol absolu puis séchées sous un flux d'azote.

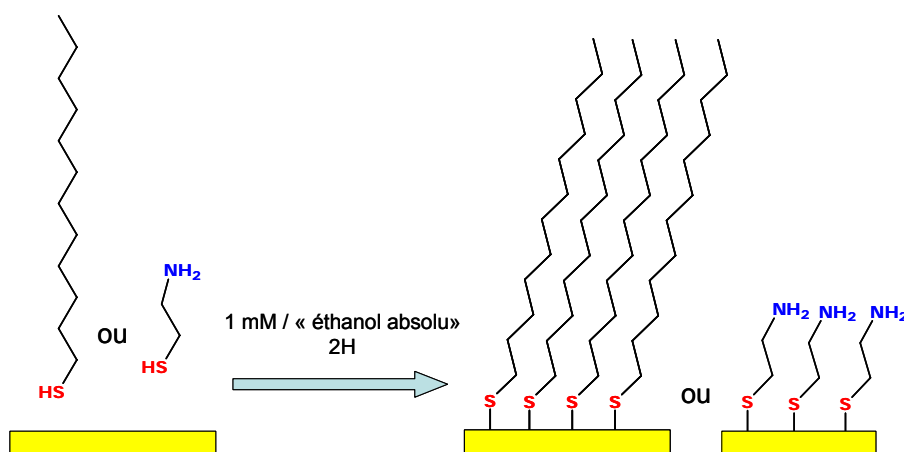


Figure II.20 : Principe du greffage des thiols sur la surface d'argent.

Une attention particulière a été portée au choix du solvant. Celui-ci peut en effet s'incorporer dans la monocouche, conduisant à une SAM moins ordonnée. En se référant à la littérature, nous avons choisi l'éthanol absolu [39]. Pour s'assurer du bon déroulement du greffage, deux techniques spectroscopiques ont été utilisées : la spectroscopie de diffusion Raman et la spectroscopie photoélectronique (XPS).

II.5.1 — Caractérisation RAMAN

Le greffage de la couche organique de thiols sur l'argent a été vérifié par des mesures de spectroscopie Raman au niveau de la zone sensible, avant et après le traitement. La Figure II.19 montre le spectre obtenu dans la gamme $2400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sur la couche traitée par le dodécane-thiol, que nous nommerons **C12**. Nous remarquons la présence des bandes d'élongation de valence des groupements CH_2 et CH_3 de la chaîne organique autour de $2800\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$. Les bandes observées à 2966 cm^{-1} et l'épaule à 2878 cm^{-1} sont attribuées aux élongations CH asymétrique et symétrique respectivement des groupements $-\text{CH}_3$. De même les bandes plus intenses pointées à 2908 et 2849 cm^{-1} sont aussi attribuées aux élongations CH asymétrique et symétrique respectivement des groupements $-\text{CH}_2-$. Ceci confirme bien la présence de chaîne alcane sur la surface. Un autre point intéressant est l'absence de la bande caractéristique du groupement thiol S-H observée sur le produit non greffé à 2580 cm^{-1} . Ces informations confirment donc l'accrochage des thiols sur la couche d'argent, mais rien n'indique la création des liaisons

covalentes Ag-S. Nous avons cherché à les observer, alors qu'elles sont attendues autour de 200 cm^{-1} , mais nous n'avons pas pu les mettre en évidence, compte tenu de leur faible intensité.

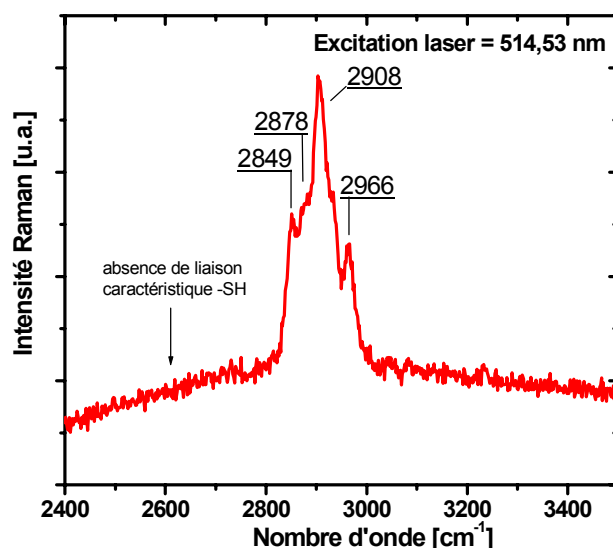


Figure II.21 : Spectre Raman de la couche de 1-dodecanethiol accrochée sur un CFO métallisé à l'Argent.

Sur la Figure II.20, nous présentons les bandes Raman pour une fibre métallisée avec de la cystéamine. Nous remarquons la présence de la bande à 2933 cm^{-1} caractéristique des elongations CH des groupements CH_2 beaucoup moins nombreux que dans le C12. Les bandes associées au groupement amine NH_2 peuvent être observées autour de 1556 et 1597 cm^{-1} . La vibration caractéristique de la liaison C-N est probablement celle observée à 1279 cm^{-1} . Quant à la bande pointée à 1380 cm^{-1} , elle peut être attribuée sans ambiguïté aux vibrations de déformation angulaire des groupements CH_2 .

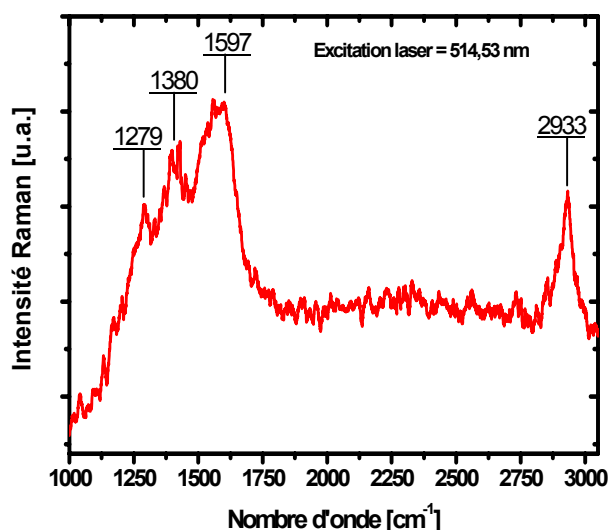


Figure II.22 : Spectre Raman d'une couche de cystéamine greffée sur un CFO métallisé à l'Argent.

L'accrochage de couches de thiols est le traitement le plus fréquent et le plus fiable pour la modification des surfaces métalliques. A l'une des extrémités de ces molécules, la terminaison SH réagit chimiquement avec l'argent (ou l'or), quant à l'autre extrémité de la chaîne, il est possible d'y attacher des groupements fonctionnels, et par la suite rendre la fibre « sélective » aux molécules à détecter. Beaucoup de travaux ont été publiés sur l'étude par spectroscopie Raman de cette couche d'accrochage, en particulier l'organisation et l'orientation des thiols sur une couche métallique [40-43]. Dans notre travail, nous ne nous sommes pas intéressés au processus de formation et à la structure des couches de thiols. Notre intérêt est ici de montrer la faisabilité de cette étape et protéger la zone sensible métallique de nos CFO.

Signalons néanmoins que l'étude des SAM sur des couches métalliques lisses (comme dans notre cas) est relativement difficile par spectroscopie RAMAN (faible signal diffusé par une couche unique de molécules). Pour cette raison, cette étude est généralement effectuée sur des couches rugueuses en utilisant la spectroscopie Raman exalté (Surface-Enhanced Raman Scattering SERS) [40].

II.5.2 — Caractérisation par spectroscopie photoélectronique (XPS)

Pour confirmer l'accrochage des molécules de thiols par liaisons covalentes sur la surface d'argent nous avons envisagé une seconde étude utilisant la spectroscopie photoélectronique, spectroscopie extrêmement sensible aux modifications de surface. En effet, autant le Raman nous a confirmé la présence de chaînes alcanes sur la surface, autant nous n'avons pas pu confirmer les liaisons responsables du greffage. Nous avons alors investigué l'accrochage de thiols par spectroscopie XPS sur un « micro ESCA » (*Kratos Axis – ultra K 98 03*) permettant de centrer l'analyse sur de petites surfaces. En effet, rappelons que nos fibres ont un diamètre qui n'excède pas 400 μm . A noter toutefois qu'une exposition prolongée des thiols aux rayons X peut les dégrader [44]. Les spectres larges de deux types de fibres « thiolisées » sont présentés Figure II.21.

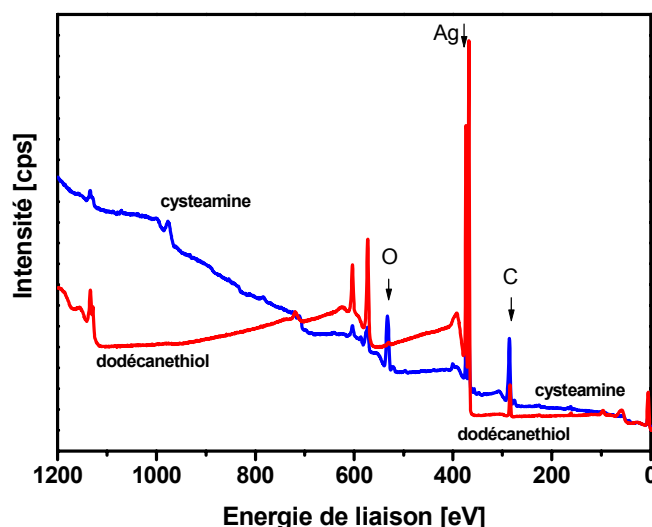


Figure II.23: Spectres XPS larges des surfaces de fibres thiolisées avec de la cystéamine (en bleu) et du dodécane-thiol (en rouge).

a - Fibre thiolisée au 1-dodecanthiol

Nous présentons dans ce qui suit les spectres XPS pour une fibre capteur métallisée à l'Argent puis « thiolisée » au 1-dodecanethiol C12. Une fois traitée, la fibre capteur est très rapidement mise sous vide dans le spectromètre XPS afin de limiter son exposition à l'air libre dans une atmosphère contaminante. Les concentrations, telles qu'elles ont été déduites des signaux XPS, sont présentées dans le tableau II.5.

Tableau II.5 : Concentrations des éléments par mesure XPS sur des CFO thiolisées

Elément	position en eV	Concentration atomique %	concentration massique %	FWHM en eV
Fibre dodécanethiol				
O 1s	532,85	2,29	0,68	0,243
N 1s	~	0	0	0
Ag 3d	368,2	40,2	80,83	0,654
C 1s	285,2	39,24	8,78	1,211
S 2p	162	1,9	1,13	0,845
Si 2p	97	16,38	8,57	3,936
Fibre cystéamine				
O 1s	531,15	11,71	4,53	1,48
N 1s	399,2	7,85	2,66	1,381
Ag 3d	368,2	26,67	69,47	0,75
C 1s	285,1	36,12	10,48	1,307
S 2p	162,2	9,39	7,27	1,853
Si 2p	97,1	8,27	5,61	1,888

Sur le spectre de région du carbone C 1s de la Figure II.22, le pic du carbone C 1s de la chaîne $(CH_2)_n$ est proche de 285 eV. Il correspond bien à l'hybridation sp^3 du carbone. Sa largeur est caractéristique d'une chaîne en extension. En effet, la symétrie de ce spectre indique que les molécules sont probablement accrochées en phase verticale ou proche de la verticale, car des molécules entortillées aurait entraîné un élargissement du pic d'après Laiho *et al.* [45]. De même, l'existence de pontets entre les chaînes entraîne un élargissement plus important du pic que celui observable sur la Figure II.22.

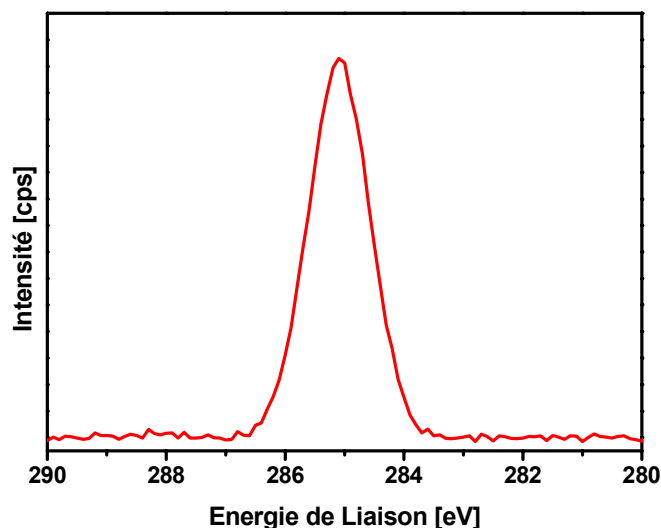


Figure II.24 : Spectre XPS de la région du carbone C 1s, mesuré pour une fibre thiolisée au dodecanethiol.

Analysons en détail le spectre de région du soufre S 2p de la Figure II.23, effectué sur la même fibre. Nous remarquons un doublet de rapport 1/2 aux énergies de 161,8 eV et 163,1 eV qui correspondent aux composantes de spin-orbite 3/2 et 1/2, respectivement. Les positions caractéristiques de ces pics confirment la présence de liaisons S-Ag [44-46].

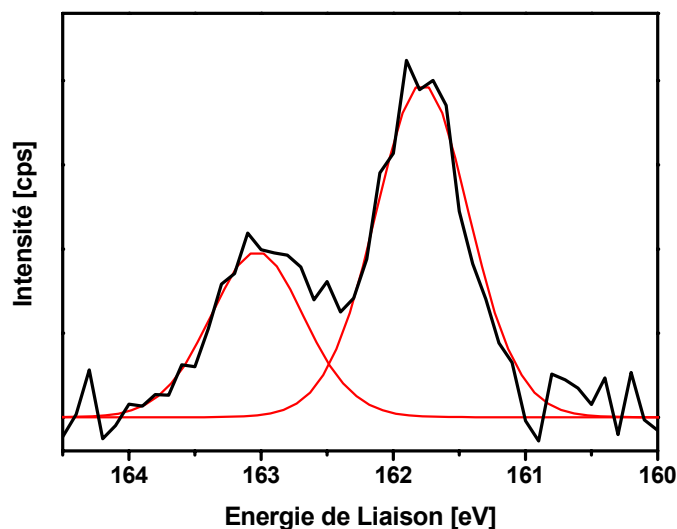


Figure II.25 : Spectre XPS de région du soufre S 2p, mesuré pour une fibre thiolisée au dodecanethiol.

Nous pouvons donc affirmer avec certitude qu'il s'agit bien d'une couche de greffage chimiquement ancrée à la surface du métal (Ag) sensible SPR, notre objectif. Notons ici que la sensibilité de la technique XPS est bien plus importante pour l'extrême surface (~10 nm) que pour le volume ('bulk') contrairement à la spectroscopie Raman. Ceci explique l'obtention d'un signal mesurable par XPS.

b - Fibre thiolisée à la Cystéamine

Nous avons également réalisé des mesures sur la fibre capteur thiolisée à la cystéamine. Le spectre large de cette fibre (Figure II.21) montre des traces d'impuretés plus importantes que celles présentes sur le spectre du dodécane-thiol (C12). Leur présence pourrait être due à l'adsorption de contaminants pendant l'évaporation, au contact avec l'éthanol ou encore au transfert jusqu'au spectromètre XPS.

La présence d'une plus forte contamination en oxygène est visible sur la fibre capteur thiolisée à la cystéamine par rapport à celle thiolisée au dodécane-thiol (C12) (tableau II.5). De ce fait, l'interprétation des spectres est plus délicate, en partie due aussi à la formule chimique plus complexe de la cystéamine. Cependant, une analyse des spectres de régions est possible et elle est présentée ci-après.

Sur le spectre du carbone C (Figure II.24) plusieurs pics sont visibles, avec des énergies correspondantes de 285, 286 et 286,7 et 288,6 eV. Comme le premier pic pointe vers 285 eV, il en résulte l'absence de l'hybridation type sp^2 (ou de type graphitique), habituellement trouvée à 284,5 eV. Toutefois, nous remarquerons que la largeur à mi-hauteur du pic principal à 285 eV est bien plus importante que pour le dodécane-thiol (C12) (Figure II.22). Comme précédemment, nous attribuons ce pic aux liaisons type sp^3 , mais sa forme dissymétrique et non-gaussienne suggère la co-existence de plusieurs environnements chimiques des liaisons C-C (notamment les modifications au niveau du deuxième voisin).

La composante à 286,0 eV peut être associée aux liaisons carbonitril (C-N). Les suivantes, à 286,7 eV et 288,6 eV sont associées aux groupements carbonyle C=O et carboxyle (H)O-C=O. Il est par ailleurs vraisemblable que des groupements C-O contribuent aussi à la composante à 286,0 eV.

La concentration atomique relative du carbone apparaît proche pour les deux fibres (voir tableau II.5), alors que le dodécane-thiol (C12) est censé contenir plus de carbone que la cystéamine (C2). Cet excès de carbone sur la fibre au cystéamine est probablement dû à de la contamination, marqué aussi par les pics à 288,6 et 286,7 eV [44-45].

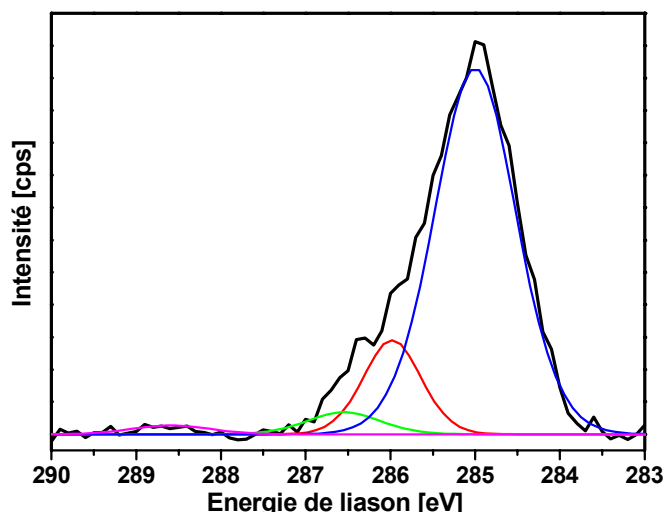


Figure II.26 : Spectre XPS de la région du carbone C1s mesuré pour une fibre thiolisée au cystéamine.

Le spectre XPS de l'azote N 1s est présenté Figure II.25. La présence de deux pics, 399 eV et 401,5 eV, indique la coexistence de deux environnements distincts de l'azote dans la fibre capteur thiolisée. Tout comme pour la région du carbone, la résonance à 399 eV correspond aux liaisons de type C-N [47-48]. Cependant, le deuxième pic pourrait être dû à la présence de l'oxygène et donc il représenterait la liaison N-O. Une autre interprétation de ce pic serait liée à la polarisation de l'azote sous forme NH^+ ; le déplacement énergétique du pic serait alors dû à la liaison polaire NH^+-N .

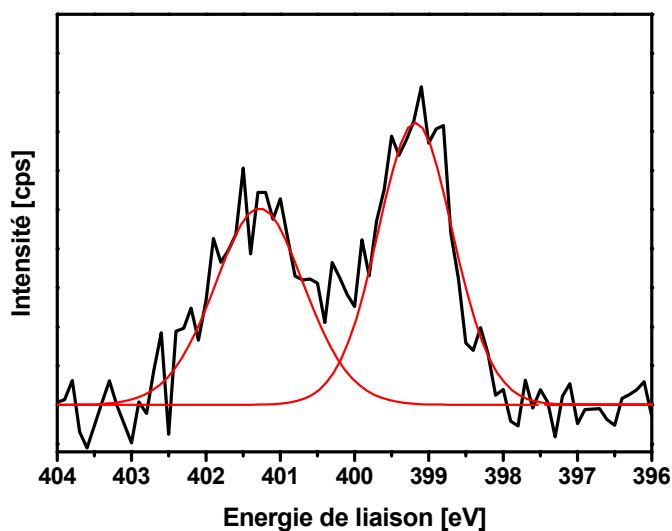


Figure II.27 : Spectre XPS de la région de l'azote N1s mesuré pour une fibre thiolisée au cystéamine.

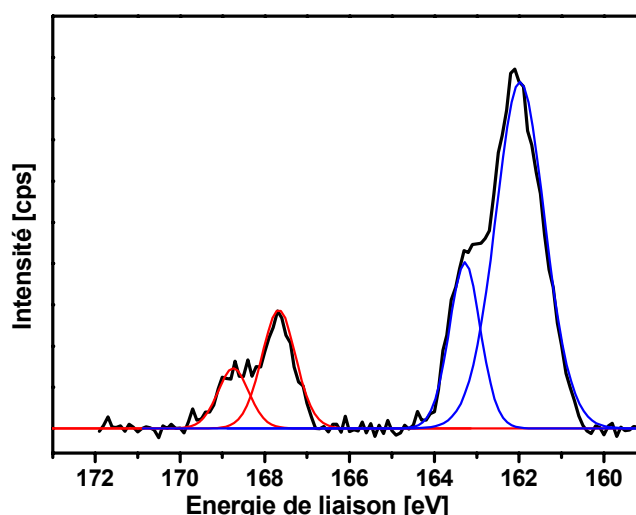


Figure II.28 : Spectre XPS de la région du soufre S 2p, mesuré pour une fibre thiolisée au cystéamine.

Afin de vérifier cette interprétation, analysons le spectre du soufre (Figure II.26). Ce spectre présente deux pics dédoublés pour la fibre thiolisée au cystéamine, bien différents de la signature enregistrée thiolisée au dodécane-thiol (C12) (Figure II.23). Nous trouvons bien les deux mêmes structures avec un rapport proche de $\frac{1}{2}$ pour leurs intensités relatives. En revanche, le doublet vers 168 eV est certainement dû aux liaisons de nature différente, car absent pour le dodécane-thiol (C12). En cohérence avec la présence d'oxygène, ce doublet vers 168 eV serait la signature de groupements SO_2 . De par sa grande électronégativité, l'oxygène engendre un très grand déplacement énergétique, de la même façon que le pic C – O (Figure II.24). Il faut noter que Himmelhauss *et al* [46] montre que quand le temps d'immersion dans la solution de thiols augmente, ce pic diminue en intensité jusqu'à disparaître dans le bruit du fond.

II.6 – CONCLUSION

Le chapitre II montre les différents procédés possibles pour la réalisation des capteurs SPR à base de fibres optiques. Nous en avons retenu les fibres multimodes à saut d'indice.

Le procédé comporte trois étapes : gravure des gaines optique et mécanique de la fibre, métallisation de la fibre dénudée (sans gaine), et fonctionnalisation de cette couche métallique.

La gravure thermique a été retenue pour le dénudage de la fibre afin de créer la zone sensible, à géométrie dite « biconique ». Il s'avère le plus efficace pour la large gamme de fibres pour une longueur fixée à 20 mm.

La métallisation (argent et or) a été réalisée par effet Joule. Un second procédé, nouveau, de pulvérisation cathodique a été testé avec des résultats encourageants.

Le greffage de couches organiques a été réalisé avec des molécules de thiols, en particulier le dodécane-thiol et la cystéamine. Cette étape est accomplie essentiellement pour protéger la couche métallique et la préparer à une future fonctionnalisation.

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman ont confirmé l'accrochage des thiols sur la couche d'argent par la présence des bandes des liaisons CH_n des chaînes de thiols, mais sans mettre en évidence les liaisons de l'argent au soufre des thiols Ag-S. Cet accrochage à la surface d'argent a été confirmé par spectroscopie de photoélectrons X – XPS. Cette technique a aussi permis de construire une idée concernant le type d'accrochage et ceci en étudiant les environnements chimiques des éléments présents.

Références

- [1] P. Ferdinand, Capteurs à fibres optiques et réseaux associés, Tec & Doc, Paris (1992).
- [2] M Campbell, Sensor systems for environmental monitoring, tome I: sensor technologies. Chapman & hall, London (1997).
- [3] R.C. Jorgenson, S.S Yee, Fiber optic chemical sensor based on surface plasmon resonance, Sensors and Actuators B 12 (1993) 213-220.
- [4] A. Trouillet, C. Ronot-Trioli, C. Veillas, H. Gagnaire, Chemical sensing by surface plasmon resonance in a multimode optical fiber, Pure and Applied Optics 5 (1996) 227-237.
- [5] W.B. Lin, N. Jaffrezic-Renault, A. Gagnaire, H. Gagnaire, Effects of polarization of the incident light-modeling and analysis of a SPR multimode optical fiber sensor, Sensors and Actuators A 84 (2000) 198-204.
- [6] M. Piliarik, J. Homola, Z. Maníková, J. Čtyroký, Surface plasmon resonance sensor based on a single-mode polarization-maintaining optical fiber, Sensors and Actuators B 90 (2003) 236-242.
- [7] R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký, Single mode optical fiber surface plasmon resonance sensor, Sensors and Actuators B 54 (1999) 74-79.
- [8] X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang, Wavelength-modulation surface plasmon resonance sensor, Trends in Analytical Chemistry 24 (2005) 887-893.
- [9] A. Abdelghani, N.Jaffrezic Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, Sensors and Actuators B 74 (2001) 117-123.
- [10] C. Ronot-Trioli, A. Trouillet, C. Veillas, A. El-Shaikh, H. Gagnaire, Fiber optic chemical sensor based on surface plasmon monochromatic excitation, Analytica Chimica Acta 319 (1996) 121-127.
- [11] L.A. Obando, K.S. Booksh, Tuning dynamic range and sensitivity of white-light, multimode, fiber- optic surface plasmon resonance sensors, Analytical Chemistry 71 (1999) 5116-5122.
- [12] S. Nelson, K. Johnson, S. Yee, High sensitivity surface plasmon resonance based on phase detection, Sensors and Actuators B35-36 (1996) 187-191.
- [13] A. Krunchinin, Y. Vlasov, Surface plasmon resonance monitoring by means of polarization state measurement in reflected light as the basis of a DNA probe probe biosensor, Sensors and Actuators B30 (1996) 77-80.
- [14] M. Iga, A. Seki, K. Watanabe, Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor, Sensors and Actuators B 106 (2005) 363-368.
- [15] J. Homola, Optical fiber sensor based on surface plasmon excitation, Sensors and Actuators B 29 (1995) 401-405.
- [16] R. Alonso, F. Villuendas, J. Tornos, J. Pelayo, New « in-line » optical-fiber sensor based on surface plasmon excitation, Sensors and Actuators A 37-38 (1993) 187-192.
- [17] R. Slavík, J. Homola, J. Čtyroký, Miniaturization of fiber optic surface plasmon resonance sensor, Sensors and Actuators B 51 (1998) 311-315.
- [18] R. Micheletto, K. Hamamoto, S. Kawai, Y. Kawakami, Modeling and test of fiber-optics fast SPR sensor for biological investigation, Sensors and Actuators A 119 (2005) 283-290.
- [19] S. Watanabe, K. Kajikawa, An optical fiber biosensor based on anomalous reflection of gold, Sensors and Actuators B 89 (2003) 126-130.
- [20] L. Obando, D. Gentelman, J. Holloway, K. Booksh, Manufacture of robust surface plasmon resonance fiber optic based dip-probes, Sensors and Actuators B 100 (2004) 439-449.

- [21] L. Obando, K. Booksh, Tuning dynamic range and sensitivity of white-light multimode, fiber-optic surface plasmon resonance sensors, *Analytical Chemistry* 71 (1999) 5116-5122.
- [22] D. Gentleman, L. Obando, J.F. Masson, J. Holloway, K. Booksh, Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems, *Analytica Chimica Acta* 515 (2004) 291-302.
- [23] Y. C. Kim, W. Peng, S. Banerji, K.S. Booksh, Tapered fiber optic surface plasmon resonance sensor for analyses of vapor and liquid phases, *Optics Letters* 30 (2005) 2218-2220.
- [24] W. Peng, S. Banerji, Y.-C. Kim, K.S. Booksh, Investigation of dual-channel fiber-optic surface plasmon resonance sensing for biological applications, *Optics Letters* 30 (2005) 22 2988-2990.
- [25] K. Kurihara, H. Ohkawa, Y. Iwazaki, O. Niwa, T. Tobita, K. Suzuki, Fiber-conical microsensors for surface plasmon resonance using chemically etched single-mode fiber, *Analytica Chimica Acta* 523 (2004) 165-170.
- [26] B. Grunwald, G. Holst, Fibre optic refractive index microsensor based on white-light SPR excitation, *Sensors and Actuators A* 113 (2004) 174-180.
- [27] M. Chaigneau, G. Ollivier, T. Minea, G. Louarn, Nanoprobes for near-field optical microscopy manufactured by substitute-sheath etching and hollow cathode sputtering, *Review of Scientific Instruments* 77 (2006) 103702-103706.
- [28] <http://www.thorlabs.com> (adresse visitée en 2006).
- [29] W.B. Lin, M. Lacroix, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media, *Sensors and Actuators B* 75 (2001) 203-209.
- [30] M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo, Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, Al, *Sensors and Actuators A* 125 (2006) 296-303.
- [31] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, M. Clément, Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre, *Measurement Science and Technology* 13 (2002) 118-124.
- [32] B. H. Ong, X. Yuan, S. C. Tjin, J. Zhang, H. M. Ng, Optimised film thickness for maximum evanescent field enhancement of a bimetallic film surface plasmon resonance biosensor *Sensors and Actuators B* 114 (2006) 1028-1034.
- [33] F. Meriaudeau, A. Wig, A. Passian, T. Downey, M. Buncick, T.L. Ferrell, Gold island fiber optic sensor for refractive index sensing, *Sensors and Actuators B* 69 (2000) 51-57.
- [34] K. Mitsui, Y. Handa, K. Kajikawa, Optical fiber affinity biosensor based on localized surface plasmon resonance, *Applied Physics Letters* 85 (2004) 4231- 4233.
- [35] A. Sharma, B. Gupta, Fiber optic sensor based on surface plasmon resonance with nanoparticle films, *Photonics and Nanostructures - fundamentals and applications* 3 (2005) 30-37.
- [36] J. Schreiber, Développement de la spectroscopie Raman à une échelle submicrométrique : applications à l'étude des nanotubes de carbone, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes (2002).
- [37] T.M. Minea, G. Ollivier, G. Louarn, M. Chaigneau, Guides émetteurs récepteurs nanométriques, Déposants CNRS/Univ. Nantes, date de dépôt 06/06/2005, N° publication 2886755, parution le 8/12/2006.
- [38] A. Abdelghani, C. Veillas, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: application to the detection of chloro-fluoro-carbon (CFC), *synthetic metals* 90 (1997) 193-198.

- [39] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J. M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface plasmon resonance fibre optic sensor, *Thin Solid Films* 284-285 (1996) 157-161.
- [40] A. Michota, A. Kudelski, J. Bukowska, Chemisorption of cysteamine on silver studied by surface-enhanced raman scattering, *Langmuir* 16 (2000) 10236-10242.
- [41] A. Michota, A. Kudelski, J. Bukowska, Molecular structure of cysteamine monolayers on silver and gold substrates. Comparative studies by surface-enhanced Raman scattering, *Surface Science* 502-503 (2002) 214-218.
- [42] F. Bensebaa, Y. Zhou, A. Brolo, D. Irish, Y. Deslandes, E. Kruus, T. Ellis, Raman characterization of metal-alkanethiolates, *Spectrochimica Acta A* 55 (1999) 1229-1236.
- [43] A. Kudelski, W. Hill, Raman study on the structure of cysteamine monolayers on silver, *Langmuir* 15 (1999) 3162-3168.
- [44] T. Laiho, J. A. Leiro, M.H. Heinonen, S.S Mattila, J. Lukkari, Photoelectron spectroscopy study of irradiation damage and metal-sulfur bonds of thiol on silver and copper surfaces, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* 142 (2005) 105-112.
- [45] T. Laiho, J.A. Leiro, Influence of initial oxygen on the formation of thiol layers, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6304-6312.
- [46] M. Himmelhaus, I. Gauss, M. Buck, F.Eisert, Ch. Wöll, M Grunze, Adsorption of docosanethiol from solution on polycrystalline silver surfaces: an XPS and NEXAFS study *Journal of Electron Spectroscopy and related phenomena* 92 (1998) 139-149.
- [47] B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, C. Godet, D. Ballutaud, T.M. Minea, Comparative study of the structure of a-CN_x and a-CN_x:H films using NEXAFS, XPS and FTIR analysis *Thin Solid Films*, 482 (2005) 156-166.
- [48] S. Point, T. M. Minea, B. Bouchet-Fabre, A. Granier, G. Turban, XPS and NEXAFS characterization of plasma deposited vertically aligned N-doped MWCNTs *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 891-895.

CHAPITRE III
***MESURES EXPERIMENTALES
DE LA RÉSONANCE PLASMONS DE SURFACE :
DISPOSITIF ET RESULTATS***

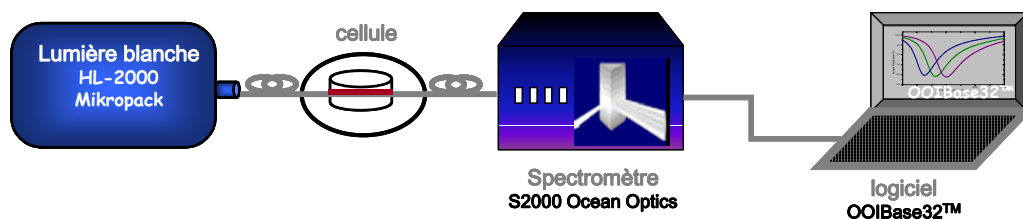


Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'étude paramétrique des fibres capteurs et pour la détection en solution d'espèces chimiques.

III.1 — INTRODUCTION

Après la fabrication développée dans le chapitre précédent, nous présentons dans ce chapitre la caractérisation optique des fibres capteurs. Nous commençons par décrire en détail le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de la résonance SPR des capteurs à fibres optiques. Nous montrons alors les résultats expérimentaux caractérisant la réponse du capteur qui, comme détaillé au chapitre I, dépend de plusieurs paramètres. Nous présentons une étude de quelques paramètres particuliers tels l'épaisseur du métal et sa nature. Nous montrons les caractéristiques de nos capteurs en termes de sensibilité, limite de détection et gamme de fonctionnement. Enfin, nous effectuons une étude de la stabilité des capteurs avant et après le dépôt de couche organique protectrice.

III.2 — DISPOSITIF ET PROTOCOLE EXPERIMENTAUX

III.2.1 — Equipements et configuration expérimentale

Les mesures expérimentales ont été réalisées suite à la mise en place d'un dispositif dédié. Ce montage expérimental, présentée dans la figure III.1 comprend la source de lumière, la cellule de mesure, le spectromètre et l'ordinateur équipé d'un logiciel de traitement des données. Les principales caractéristiques de ces éléments vont être maintenant détaillées :

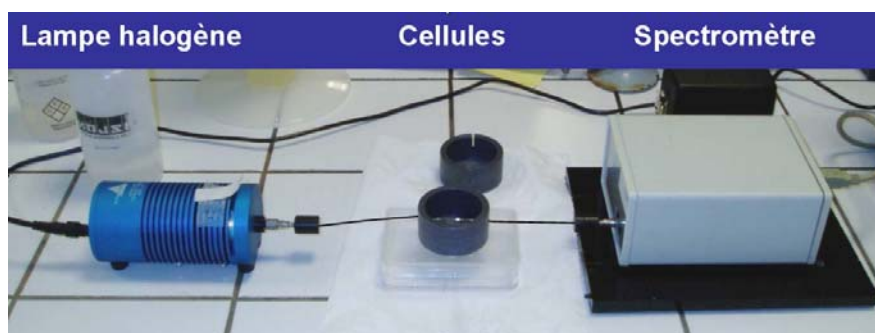
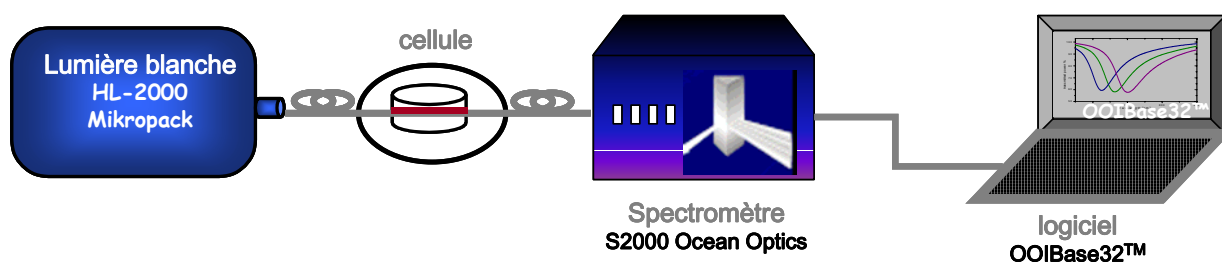


Figure III.1 : Schéma de principe et photo du dispositif expérimental utilisé lors des études paramétriques des fibres capteurs et pour la détection en solution d'espèces chimiques.

La source de lumière que nous avons choisie est une lampe halogène au tungstène (20 Watts) de chez Mikropack (HL-2000). Elle émet sur une gamme comprise entre 360 et 2000 nm. La gamme 500 – 1000 nm, zone d'intérêt pour ce travail est tracée sur la figure III.2. On peut y remarquer qu'une puissance importante est délivrée sur toute cette gamme. La lampe est équipée d'une connectique « SMA 905 » afin de maximiser le couplage lumière - fibre optique. Cette lampe est donnée pour fonctionner entre 5 et 35°C, ce qui fut toujours le cas dans ce travail. D'autre part, un temps de stabilisation de 5 minutes préconisé par le fabricant a toujours été respecté afin de minimiser les erreurs de dérives thermiques. Le constructeur annonce une dérive inférieure à 0,3% par heure. Lors de nos expériences, nous n'avons pas en effet constaté de dérives significatives. Signalons enfin que cette lampe est très compacte (63 x 60 x150 mm, 500g), paramètre important dans la conception d'un système que nous souhaitions portable, ou au moins transportable.

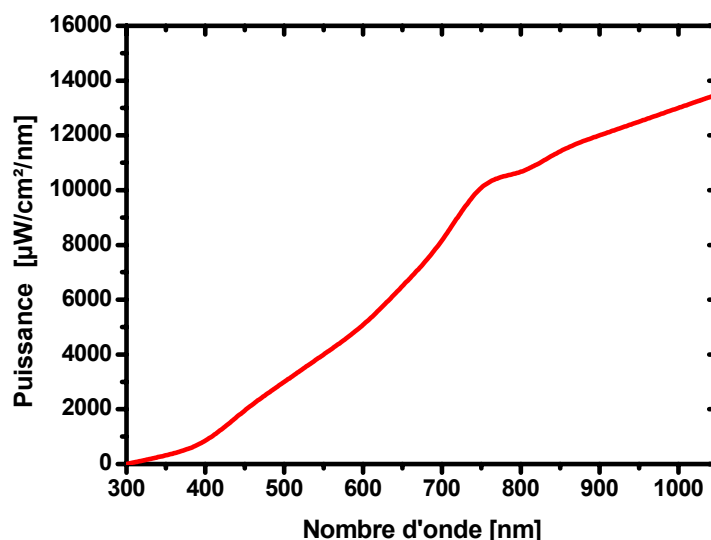


Figure III.2 : Puissance lumineuse fournie par la lampe halogène HL 2000 dans la gamme 300-1050 nm.

La cellule de mesure (figure III.3) a été réalisée en PVC (Chlorure de polyvinyle). Elle permet le passage de la fibre optique capteur à travers la solution à tester. Le volume de cette cellule peut varier de 5 à 20 mL. La longueur de la fibre pouvant ainsi être testée serait jusqu'à maximum 45 mm. La cellule n'a pas été équipée d'un système de circulation de fluide pour ce travail. Néanmoins une modification simple pourrait le permettre.

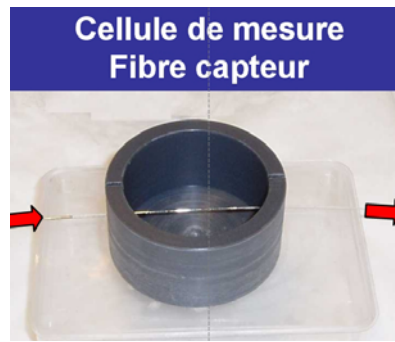


Figure III.3 : Photo de la cellule de mesure et de la partie sensible de la fibre capteur (zone brillante).

Le spectromètre, probablement l'équipement le plus important, est un équipement de chez *Ocean Optics* (S2000 Miniature Fiber Optic Spectrometer). Ce spectromètre intègre un réseau dispersif, des jeux de filtres et de fentes, et une barrette CCD (Charged coupled Display) de 2048 éléments (pixels). L'ensemble de ces éléments a été ajusté pour notre besoin : tout d'abord le choix du spectromètre S2000 est justifié par ses faibles dimensions (142 x 105 x 41 mm ; 390 g), sa possibilité d'être connecté et piloté par la sortie USB d'un ordinateur et par l'intermédiaire d'un convertisseur Analogique/Numérique intégré.

Le détecteur - barrette linéaire de CCD (*Sony ILX511*) - permet de recueillir l'ensemble du spectre visible dans un unique enregistrement (sans mouvement du réseau de diffraction). Sa sensibilité maximale se situe entre 500 et 600 nm pour une valeur voisine de 40 photons par coup. La figure III.4 indique la sensibilité du détecteur CCD dans la gamme 300-1100 nm. Nous pouvons remarquer sur la figure une perte importante de la sensibilité au-delà de 850 nm dont nous devons tenir compte.

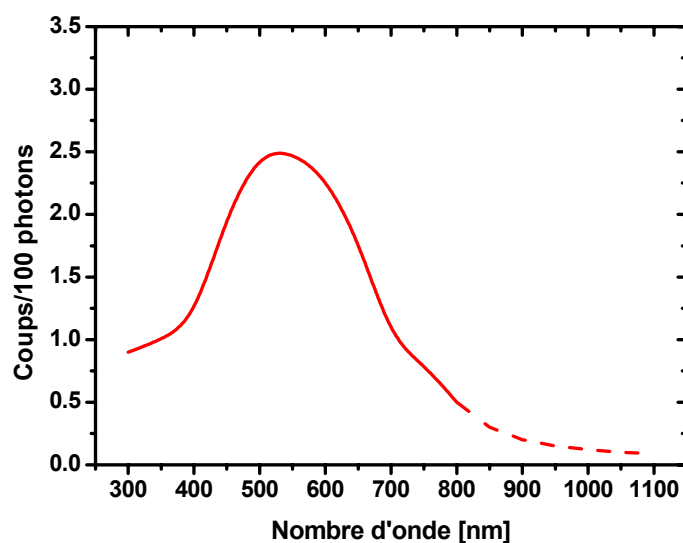


Figure III.4 : Sensibilité du détecteur CCD utilisé, présentée dans la gamme 300 – 1100 nm.

Le réseau holographique choisi a été optimisé pour travailler dans la gamme visible-proche infrarouge. Il s'agit d'un réseau de 600 traits/mm dont l'efficacité est reportée sur la figure III.5. Nous pouvons constater qu'il assure un bon compromis sur toute la gamme désirée (530-1100 nm). En effet, son efficacité est au moins égale à 30%. Pour une telle efficacité, ce réseau « blazé » à 750 nm, couvre une gamme spectrale de 625 nm, donnée importante pour le calcul de résolution. En conséquence, lors de l'achat du spectromètre, nous avons demandé que le réseau soit monté en usine de sorte que la longueur d'onde « de début de plage » soit 530 nm.

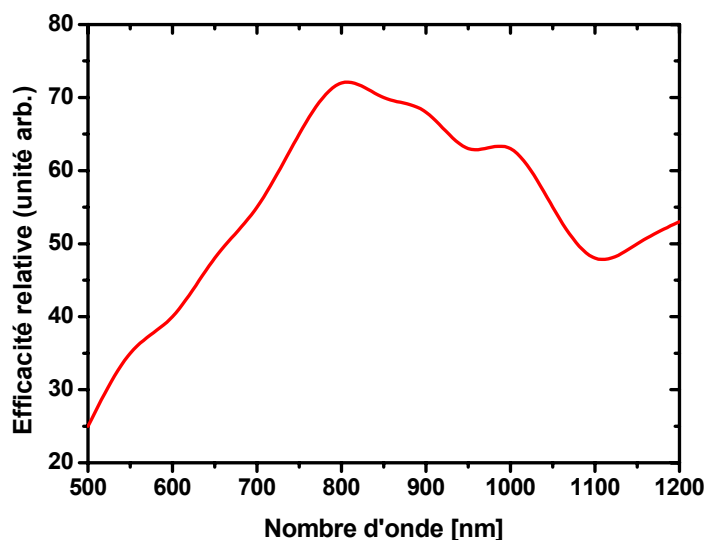


Figure III.5 : Efficacité relative du réseau monté dans le spectromètre (grating number #4 de chez *Ocean Optics*, 600 traits/mm, blazé à 750 nm).

Finalement, le spectromètre est équipé d'une connectique SMA 905 pour une optimisation et une reproductibilité de positionnement de la fibre. Cette dernière agit comme fente d'entrée du spectromètre (Diamètre de cœur de 300 à 400 μm). Dans ces conditions, la tache d'entrée « couvrira » environ 36 pixels, avec les conséquences sur le pouvoir de résolution du dispositif (tableau III.1). En effet, la résolution optique est donnée en première approximation par la formule suivante (équation III.1) :

$$\text{Résolution optique (nm)} = \frac{\text{gamme spectrale (nm)}}{2048 \text{ pixels}} \times \text{résolution en pixels} \quad \text{équation III.1}$$

Tableau III.1 : Résolution en pixels et en longueur d'onde pour notre configuration (gamme spectrale donnée par le réseau #4 : 625 nm).

Description fente	Résolution en pixels	Résolution optique (nm)
5 μm large x 1 mm hauteur	~ 3,0 pixels	~ 0,91 nm
10 μm large x 1 mm hauteur	~ 3,2 pixels	~ 0,98 nm
50 μm large x 1 mm hauteur	~ 6,5 pixels	~ 1,98 nm
100 μm large x 1 mm hauteur	~ 12,0 pixels	~ 3,66 nm
200 μm large x 1 mm hauteur	~ 24,0 pixels	~ 7,32 nm
Fibre 300 μm de cœur	~ 36,0 pixels	~ 10,98 nm

Il apparaît clairement dans le tableau III.1 que la résolution de notre système d'acquisition n'est pas très bonne, faute d'avoir installé une fente en entrée de notre spectromètre. L'amélioration de la résolution optique de notre équipement nécessiterait la mise en place de fentes d'entrée et alors d'envoyer le spectromètre chez *Ocean Optics* ce qui n'a pas été envisagé. En effet comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les bandes d'absorption que nous avons mesurées ont des largeurs intrinsèques à mi-hauteur supérieures à 100 nm. Une grande résolution optique de notre spectromètre n'apparaît alors plus comme fondamentale. Précisons qu'aujourd'hui, la société *Ocean Optics* propose des spectromètres miniatures avec des résolutions optiques pouvant atteindre 0,02 nm.

Signalons encore que le spectromètre est équipé d'un miroir de collimation réglé pour des fibres optiques d'ouverture numérique $ON = 0,22$. Des fibres de plus grandes ouvertures numériques peuvent être néanmoins utilisées, mais l'ouverture numérique globale du système reste fixée à 0,22. Un filtre (OF1-OG515) optionnel a été installé afin de limiter les bandes de diffractions d'ordre 2 et 3 du réseau holographique.

Le pilotage du spectromètre, ainsi que le stockage et le traitement des données sont assurés par un ordinateur portable équipé du logiciel *OOIbase32TM*. La connexion est assurée par un câble qui se branche directement de la sortie RS232 du spectromètre vers un port USB de l'ordinateur. Le logiciel développé et commercialisé par la société *Ocean Optics* permet alors de lancer des acquisitions de données pour des temps d'intégration allant de 3 millisecondes à 60 secondes. Il permet alors d'effectuer des moyennes par accumulation de spectres, et des lissages de spectres (méthode de la moyenne glissante). Le logiciel permet enfin d'extraire le bruit noir et de le soustraire aux données, de présenter, après l'enregistrement d'un spectre référence, les résultats en transmittance, absorbance,... Il permet finalement d'archiver les données dans des fichiers avec différents formats (ASCII XY ...).

III.2.2 — Protocole de mesure

Les spectres sont obtenus en enregistrant les courbes de transmission T de la lumière à travers la fibre optique (voir schéma du dispositif expérimental, figure III.1). La transmission T est calculée à partir du rapport de l'intensité I mesurée en présence de l'échantillon (ici l'analyte) et de

l'intensité du signal optique référence I_0 mesurée en l'absence d'échantillon (fibre nue ou placée dans un solvant « neutre »). Cette référence correspond au spectre de la source lumineuse « filtré » par l'ensemble des éléments optiques du dispositif (Figure III.6). T , calculée en pourcentage, est relevée en fonction de la longueur d'onde exprimée en nm.

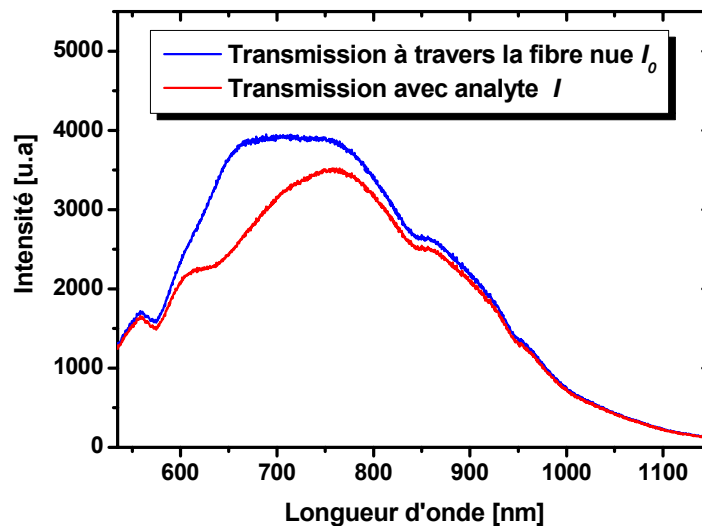


Figure III.6 : Spectre de la source polychromatique à travers la fibre capteur mesuré à l'aide du spectromètre S2000; a) fibre optique nue (dans l'air), b) fibre plongée dans une solution d'indice $n = 1,3724$.

Pour chaque série d'acquisition, le bruit électronique ('dark') déterminé à partir du signal des 24 premiers pixels (jamais éclairés), est soustrait au spectre complet enregistré à travers la fibre. Ce signal en l'absence de lumière, permet d'éliminer la perturbation d'origine thermique et d'améliorer le rapport signal/bruit.

Pour chaque mesure, nous avons relevé le minimum de l'intensité transmise et qui correspond à la position moyenne en longueur d'onde des résonances des plasmons de surface. Plus précisément, et comme nous le précisons au chapitre IV, travaillant simultanément en mode « interrogation en longueur d'onde λ » (lumière blanche) et « interrogation angulaire θ » (pas de contrôle de l'angle d'incidence à l'entrée de la fibre), la courbe observée correspond à la somme d'une multitude de pics de résonance associées à une multitude de conditions de résonance validées (λ_i, θ_i). Cette courbe ne correspond donc pas réellement à une résonance mais à l'enveloppe des minima. Néanmoins, par abus de langage, par habitude et pour simplifier la lecture du document, la longueur d'onde correspondant au minimum de la courbe mesurée sera appelée longueur d'onde de résonance de la fibre $\lambda_{rés}$. La figure III.7 en donne un exemple.

Un exemple de spectre mesuré est présenté sur la figure III.7, calculé à partir des deux spectres présentés sur la figure III.6. Typiquement, les spectres enregistrés dans ce travail sont le résultat de l'accumulation de 100 à 1000 enregistrements de 3 à 20 millisecondes chacun (temps d'intégration), ce qui représente des mesures comprises entre 5 à 30 secondes maximum pour un spectre complet. Ces paramètres nous permettent généralement d'obtenir des données avec un bon rapport signal sur bruit (S/B). Un lissage glissant sur 5 points est automatiquement appliqué.

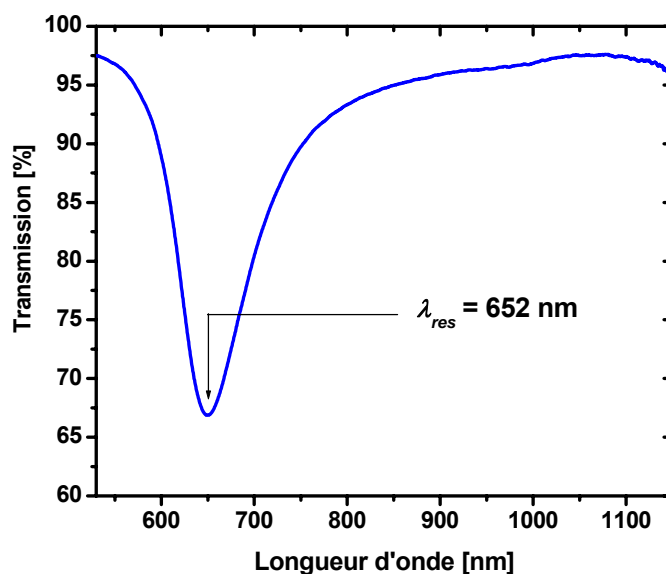


Figure III.7 : Transmission [%] obtenue à travers une fibre capteur, métallisée à l'argent (épaisseur d'argent : 73 nm, longueur sensible : 20 mm, diamètre de cœur : 400 μm) plongée dans une solution d'eau/glycérol d'indice $n = 1,3724$. Cette courbe est directement calculée à partir des spectres de la figure III.6.

Signalons qu'un léger dépassement de 100 % en transmission est parfois calculé, probablement dû aux changements de réflectance à la surface de la fibre, aux endroits où la couche métallique présente des imperfections (trous, rayures). Cet effet a déjà été observé expérimentalement par Neff *et al.* [1]. La contamination mineure de la surface lorsque la fibre capteur est séchée est une autre raison envisageable. Avant chaque mesure, la zone sensible de la fibre est alors préalablement rincée à l'eau distillée ou de la solution à tester.

III.2.3 — Préparation des solutions tests

Pour tester la réponse et la sensibilité de nos fibres capteurs, la zone sensible est plongée (figure III.3) dans différentes solutions de glycérol d'indices de réfraction n_s . La partie réelle des indices de réfraction n_s est mesurée à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé. La figure III.8 présente la courbe d'étalonnage pour des solutions eau/glycérol. Ces solutions sont préparées en fonction des titres massiques. Ensuite, ces solutions sont régulièrement vérifiées afin de corriger les évolutions d'indice liées à l'évaporation de l'eau ...

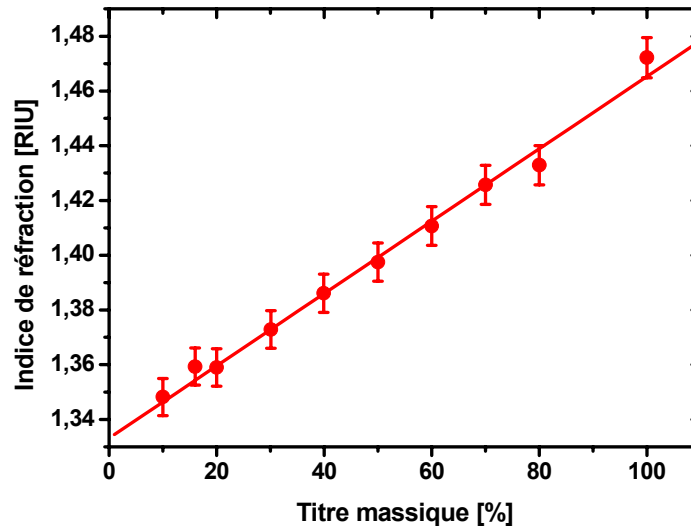


Figure III.8 : Indice des solutions tests de glycérol en fonction du titre massique.

III.3 – MESURES EXPERIMENTALES SUR FIBRES OPTIQUES

III.3.1 – Généralités sur la caractérisation des capteurs SPR

En général, un capteur est décrit par les 3 caractéristiques suivantes : La sensibilité, la limite de détection (lié à la précision de la mesure) et la gamme de fonctionnement.

a - La sensibilité

La sensibilité S du capteur est définie comme le rapport entre la variation du paramètre caractérisant la résonance plasmon, ici la longueur d'onde λ_{res} pour laquelle la transmission à travers la fibre est minimale (figure III.7) et la grandeur à mesurer qui peut être dans notre cas un indice de réfraction n_s , ou encore une masse ou une épaisseur de molécules adsorbées. L'indice de réfraction, valeur normalement sans unité, sera néanmoins noté, par conformité avec ce qui est fait dans la littérature, en RIU pour « Refractive Index Unit ». Alors la sensibilité du capteur sera égale aux valeurs de $S_\lambda = dn/d\lambda_{res}$ (RIU/nm) ou de $S_n = d\lambda_{res}/dn$ (nm/RIU) [2,3]. Dans ce travail nous avons choisi la définition suivante (équation III.2) :

$$S_\lambda = \frac{dn}{d\lambda_{res}} \quad [RIU / nm] \quad \text{équation III.2}$$

b - La limite de détection ou précision

La limite de détection ou précision est la variation minimale du paramètre mesurée (l'indice de réfraction) que l'on sera capable de résoudre. Elle dépendra donc de la résolution spectrale R_{spec} (nm) qui est calculée ou estimée à partir des trois facteurs suivants :

- la résolution instrumentale liée aux équipements utilisés pour la mesure du signal. Dans notre cas, cette limite de détection dépendra des performances du spectromètre évoquées précédemment (résolution en longueur d'onde, réponse de la CCD,...) mais aussi des méthodes d'analyse et des algorithmes utilisés pour déterminer le minimum de la lumière transmise par la fibre. De fait, la résolution instrumentale est fortement influencée par la précision avec laquelle la longueur de résonance est relevée.
- la forme intrinsèque du signal mesuré. En effet, notre capacité à séparer deux informations distinctes dépendra de l'amplitude du pic d'absorption, de sa forme, de sa largeur. En particulier, la grande largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption obtenues avec des fibres à grande ouverture numérique ne permettra pas de pointer avec une grande précision la longueur d'onde λ_{res} de transmission minimale.
- la qualité même du capteur, en particulier de la morphologie de la surface, de l'épaisseur de la couche métallique, de la qualité de la fonctionnalisation éventuelle comme Neff *et al.* le mentionne [1].

Finalement dans la littérature, la limite de détection, donnée en RIU, est généralement calculée en multipliant la sensibilité du capteur S_λ (valeur intrinsèque) par la résolution R_{spec} de la chaîne de mesure selon l'équation III.3 :

$$\text{Limite de détection} = S_\lambda \times R_{spec} = \left(\frac{dn}{d\lambda_{res}} \right) \times \text{Résolution} \quad [RIU] \quad \text{équation III.3}$$

c - La gamme de fonctionnement du capteur

La gamme de fonctionnement du capteur est l'intervalle d'indices de réfraction pour lequel le capteur est efficace. Comme nous allons le montrer dans la suite de ce chapitre et dans le chapitre IV, cette gamme dépendra du métal choisi, de l'indice de réfraction et de l'ouverture numérique de la fibre optique, mais aussi des capacités de notre réseau de diffraction, de la zone d'émission de la source de lumière. Concrètement, et compte tenu des choix faits sur l'équipement et justifié en début de chapitre, la gamme de fonctionnement pour les capteurs étudiés et réalisés dans ce travail sera comprise entre les indices de réfraction n_s de 1,33 à 1,44 pour les solutions analysées. Cette gamme peut paraître étroite, mais si l'on tient compte que ces capteurs sont essentiellement envisagés pour la détection en milieu aqueux de polluants ou d'espèces biologiques présentes en faible quantité, on doit alors s'attendre à travailler autour de l'indice de l'eau, à savoir 1,3335 ce qui est parfaitement en adéquation avec notre dispositif.

III.3.2 — Etude de la réponse spectrale d'un capteur

La Figure III.9 présente les enregistrements de la transmission de la lumière en fonction de la longueur d'onde pour une série d'indices n_s du milieu extérieur. Ces mesures ont été effectuées avec une fibre capteur dont l'épaisseur du dépôt métallique de 73 nm (± 4 nm) a été évaluée par microscopie à force atomique (AFM, voir Chapitre II). Précisément, les indices de réfraction n_s des différentes solutions aqueuses de glycérol ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé dont la résolution est de quelques 10^{-4} RIU (Refractive Index Unit). Précisons que ce réfractomètre n'a pas été étalonné depuis plusieurs années ce qui peut introduire une incertitude supplémentaire. Néanmoins, la valeur mesurée pour de l'eau pure (1,3335 RIU) est tout à fait conforme à la valeur établie dans la littérature. Les courbes présentées sur la figure III.9 correspondent à des indices croissants de $n_1 = 1,3582$; $n_2 = 1,3724$; $n_3 = 1,3829$; $n_4 = 1,3981$ et $n_5 = 1,4099$.

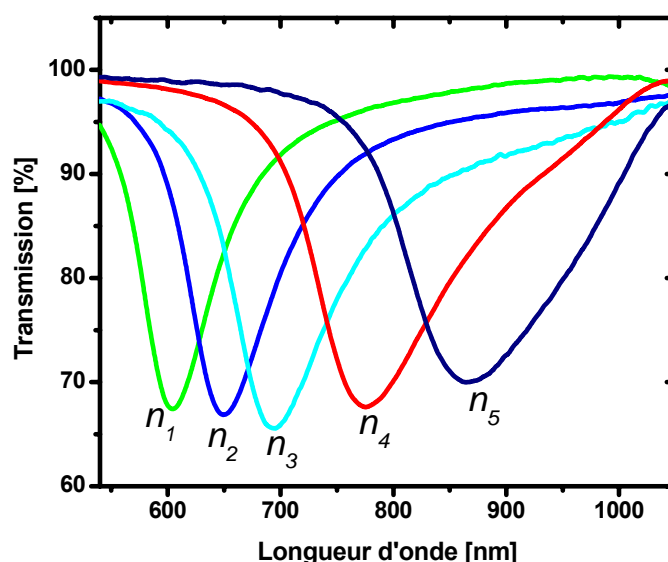


Figure III.9 : Transmission de la lumière à travers une fibre capteur pour une série d'indices compris entre 1,33 et 1,41 (de gauche à droite : $n_1 = 1,3582$; $n_2 = 1,3724$; $n_3 = 1,3829$; $n_4 = 1,3981$ et $n_5 = 1,4099$. Epaisseur d'argent : 73 nm).

Les minima ainsi obtenus des courbes de transmission lumineuse à travers la fibre traduisent l'excitation des plasmons du métal. Les longueurs d'ondes de résonance correspondantes augmentent avec l'indice n_s du milieu extérieur. Une première remarque que nous pouvons signaler concerne l'élargissement des bandes d'absorption pour les grandes longueurs d'ondes. Une diminution du minimum de transmission mesuré pour les différentes λ_{res} est également à noter en fonction des indices de réfraction n_s . Nous tenterons au chapitre 4 d'en donner une interprétation à l'aide de la simulation numérique.

Enfin, les évolutions de λ_{res} , de l'ordre de 300 nm pour une différence d'indice de réfraction de 0,05 RIU, nous confirment la grande sensibilité des capteurs que nous allons étudier.

III.3.3 — Etude de la sensibilité des capteurs en fonction de l'épaisseur de la couche métallique

La réponse d'un capteur SPR en configuration de Kretschmann, qu'elle soit à base d'un prisme ou d'une fibre optique, est dépendante de plusieurs paramètres détaillés au chapitre I. En particulier, comme le montre la relation de couplage, la nature, l'épaisseur et la structure (rugosité) de la couche métallique auront un impact significatif sur la réponse de la zone sensible. Dans cette section, nous analysons expérimentalement l'impact de l'épaisseur du métal et de sa nature (Argent ou Or) sur la sensibilité du capteur. Dans la suite de ce chapitre, sauf indication contraire, auront toujours été fixée la longueur sensible L autour de $20 (\pm 1)$ mm et le diamètre du cœur de la fibre à 400 μm . Quant aux indices de réfraction des solutions tests, ils ont été mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.

a - Couche métallique d'argent

Dans un premier temps, nous présentons sur la figure III.10 les courbes des réponses $\lambda_{res} - n_s$ qui relient la longueur d'onde de résonance λ_{res} à l'indice de réfraction correspondant n_s . Les valeurs de λ_{res} (cf. figure III.7) correspondant au minimum de transmission, sont déterminées après traitement des spectres à l'aide du logiciel « Origin 6.1 ». Ce traitement consiste simplement à effectuer le calcul de la dérivée de la courbe de résonance et à en extraire la valeur de λ_{res} pour laquelle la dérivée est nulle. Sur la figure III.10 nous présentons trois courbes λ_{res} en fonction de n_s pour plusieurs valeurs de l'épaisseur du film d'Argent.

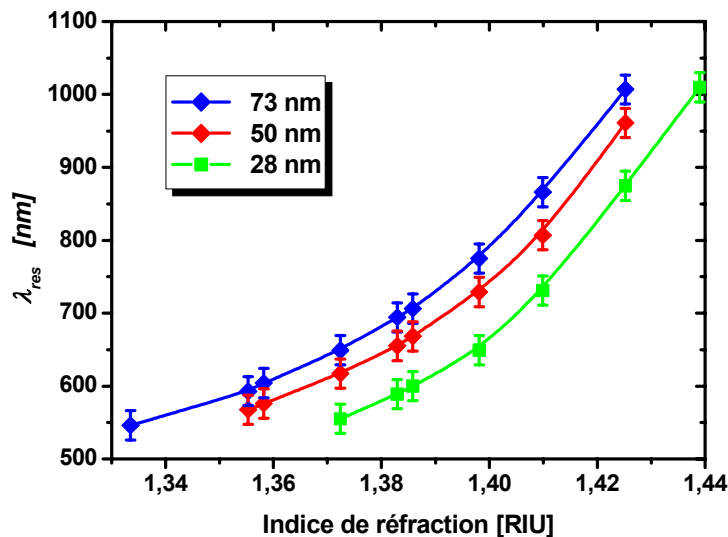


Figure III.10 : Variation de la longueur d'onde λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction n_s pour des épaisseurs du film d'Argent de 28, 50 et 73 nm.

Sur cette figure (figure III.10) il apparaît clairement que la sensibilité du capteur évolue en fonction de la gamme d'indices étudiés, point sur lequel nous reviendrons dans la suite de ce chapitre. Le second point sur lequel nous reviendrons est le décalage vers les faibles énergies (vers le rouge) de λ_{res} à mesure que l'épaisseur du métal augmente. En particulier, nous constatons un déplacement du pic de résonance de 126 nm lorsque l'épaisseur de la couche métallique passe de 28 à 73 nm pour un indice de 1,3981. L'étude numérique du chapitre IV confirmera cette tendance que nous tenterons d'expliquer.

Avec ces mesures, nous avons reporté dans le tableau III.2 le décalage $\Delta\lambda_{res}$ pour les différentes épaisseurs. Nous pouvons remarquer que ce décalage est plus important pour les fines épaisseurs que pour des couches « épaisses ». Par exemple, avec un indice de 1,3981 et une épaisseur de dépôt de 50 nm, le décalage spectral est de 46 nm avec une augmentation d'épaisseur de 23 nm, alors qu'il est de 80 nm pour une diminution de 22 nm (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Comparatif des λ_{res} en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent déposée sur la zone sensible du capteur.

épaisseur (d)	λ_{res}	Δd	$\Delta\lambda_{res}$
28 nm	649 nm	22 nm	80 nm
50 nm	729 nm		
		23 nm	46 nm
73 nm	775 nm		

En effet, compte tenu de la nature exponentielle décroissante du champ évanescent, l'augmentation de l'épaisseur de la couche métallique réduira l'efficacité du couplage et augmentera la transmission de la lumière dans la fibre. Des prévisions théoriques et des mesures expérimentales prédisent que l'épaisseur d'argent pour un couplage optimal lumière-plasmons de surface se situe autour de 50 nm. Dans le chapitre suivant nous montrerons que les simulations numériques confirment cette valeur d'épaisseur.

Finalement, ces résultats démontrent la nécessité de bien contrôler l'épaisseur du film métallique et par conséquent de maîtriser l'étape de métallisation dans ce type de système. Nous pouvons également conclure que ce décalage de résonance en fonction de l'épaisseur peut être un moyen pour adapter la gamme de fonctionnement du capteur à la gamme d'indices à détecter souhaitée.

b - Couche métallique d'or

La figure III.11 présente l'évolution de λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction des solutions de glycérol, pour des épaisseurs d'or de 25, 34 et 43 nm. A l'instar des couches d'argent de différentes épaisseurs, nous pouvons remarquer que les valeurs de λ_{res} évoluent positivement avec l'augmentation des indices de réfraction n_s du milieu extérieur, dans un intervalle compris entre 1,333 à 1,436.

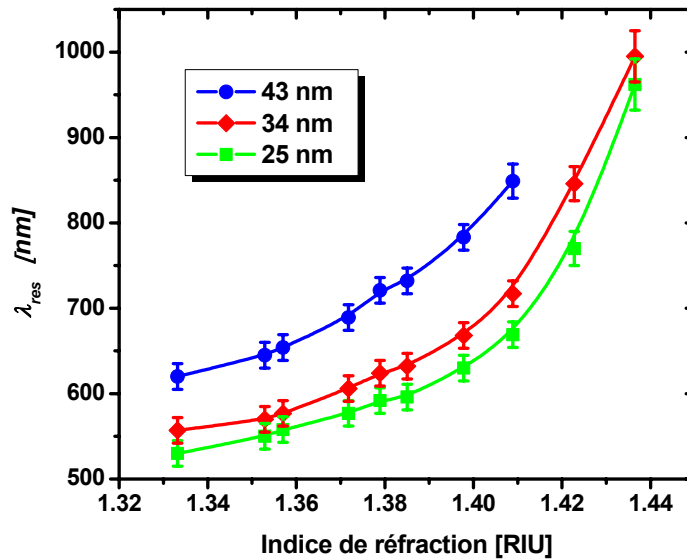


Figure III.11 : Variation de la longueur d'onde λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction n_s pour des épaisseurs du film d'or de 25, 34 et 43 nm.

Nos résultats sont comparables à ceux présentés par Iga *et al.* [4] sur des fibres dites « *hétérocores* ». Iga *et al.* ont étudié des dépôts d'or allant de 20 à 70 nm déposé par pulvérisation RF sur une couche de chrome de 5 nm. A partir d'une étude expérimentale complète, ils mettent en évidence que la sensibilité des capteurs augmente avec l'épaisseur de la couche d'or, pour atteindre un optimum de sensibilité autour de 60 nm. Cette valeur tient compte de la sensibilité mesurée, mais aussi de la précision du pointage de λ_{res} qui dérive de la forme des courbes. En effet, ils statuent que la finesse des bandes d'absorption observée pour des fibres dont les épaisseurs de la couche d'or avoisinent 60 nm améliore la précision du pointage de λ_{res} et, par voie de conséquence, améliore la limite de détection du capteur. Dans le chapitre suivant, nous poursuivrons cette discussion sur la base du calcul numérique et de l'effet de l'épaisseur sur le couplage, la précision et la sensibilité du capteur.

III.3.4 — Détermination de la sensibilité et de la limite de détection des capteurs métallisés

a - Capteur à base d'argent

Pour déterminer la sensibilité S_λ expérimentale des fibres capteurs réalisées dans ce travail nous avons fait le choix de tracer les courbes $S_\lambda - n_s$ (sensibilité en fonction de l'indice de réfraction du milieu extérieur) et $S_\lambda - \lambda_{res}$ (sensibilité en fonction de la longueur d'onde de transmission minimum). Par définition, il s'agit de calculer la dérivée $S_\lambda = dn/d\lambda_{res}$ selon l'équation III.2. Cependant, dû au nombre limité d'indices n_s , il serait plus correct dans notre cas d'écrire $S_\lambda = \Delta n / \Delta \lambda_{res}$. Les résultats, présentés figures III.12 et III.13 montrent clairement que la sensibilité du capteur évolue fortement selon l'indice de réfraction ou de la longueur d'onde, allant grossièrement de $5,5 \times 10^{-4}$ RIU/nm autour de 550 nm à $1,0 \times 10^{-4}$ RIU/nm au-delà de 850 nm. La limite de détection, encore nommée « précision », va elle aussi dépendre de l'indice de réfraction du milieu et donc de la longueur d'onde. Pour notre équipement portable de qualité modeste (résolution spectrale supérieure à 10 nm, cf. tableau III.1), notre précision sera supérieure à $1,0 \times 10^{-3}$ RIU. Sachant qu'aujourd'hui sont commercialisés en standard des spectromètres « portables » d'une résolution voisine de 0,5 nm, la précision de ce même capteur serait d'environ 5×10^{-5} RIU ce qui le rendrait tout à fait compétitif [5-11].

Signalons que l'étude de la sensibilité S_λ en fonction de l'épaisseur de la couche métallique n'a pas fait apparaître d'évolution notable, du moins dans la gamme comprise entre 28 et 90 nm pour le cas de l'argent.

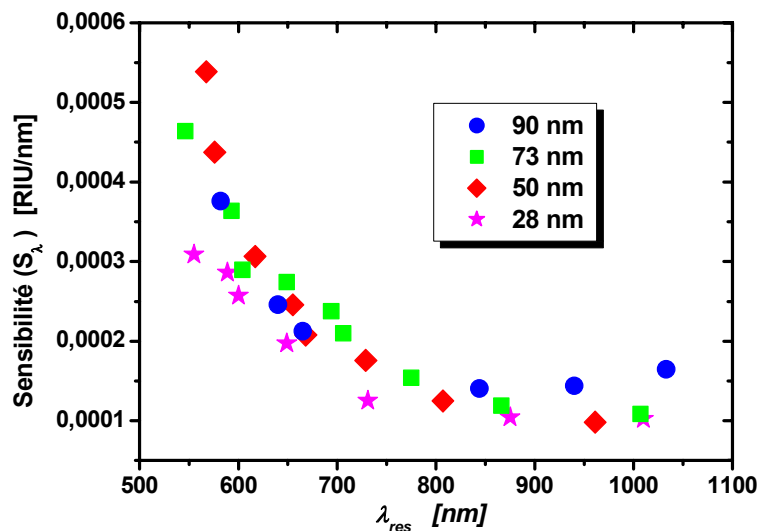


Figure III.12 : Sensibilité S_λ de capteurs de différentes épaisseurs d'argent (28, 50, 73 et 93 nm), en fonction de la longueur d'onde.

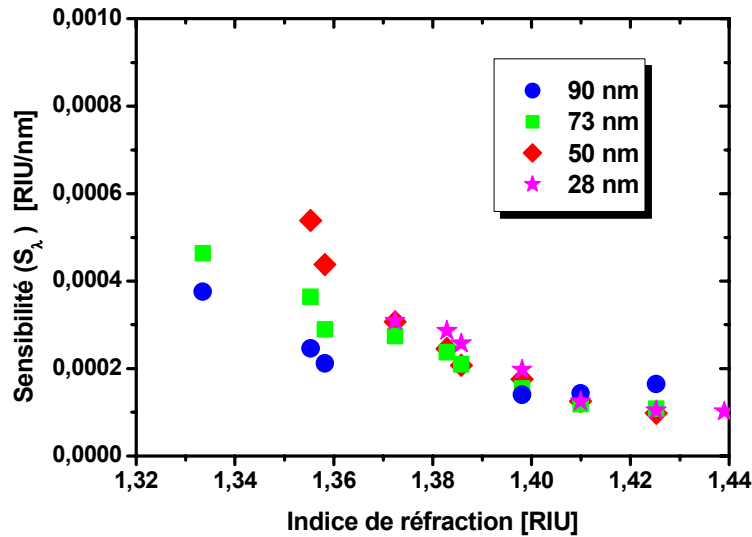


Figure III.13 : Sensibilité S_λ de capteurs de différentes épaisseurs d'argent (28, 50, 73 et 93 nm) en fonction de l'indice de réfraction n_s .

b - Capteur à base d'or

Concernant les fibres métallisées avec une couche d'or, les résultats de sensibilité sont représentés sur les figures III.14 et III.15. Les tendances observées sont identiques à celles décrites précédemment sur les capteurs à base d'argent. Néanmoins, quelques différences existent. Tout d'abord, en terme de sensibilité, les capteurs à base d'or présentent des valeurs de S_λ comprises cette fois entre 8×10^{-4} voire 13×10^{-4} RIU/nm pour 550 nm ($n_s \sim 1.35$) et $0,6 \times 10^{-4}$ RIU/nm au delà de 900 nm ($n_s \sim 1.43$).

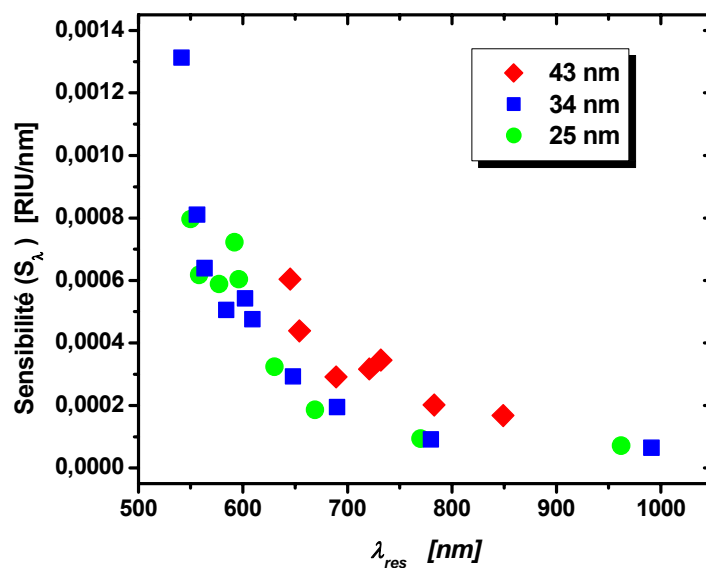


Figure III.14 : Sensibilité S_λ de capteurs de différentes épaisseurs d'or (25, 34 et 43 nm) en fonction de la longueur d'onde.

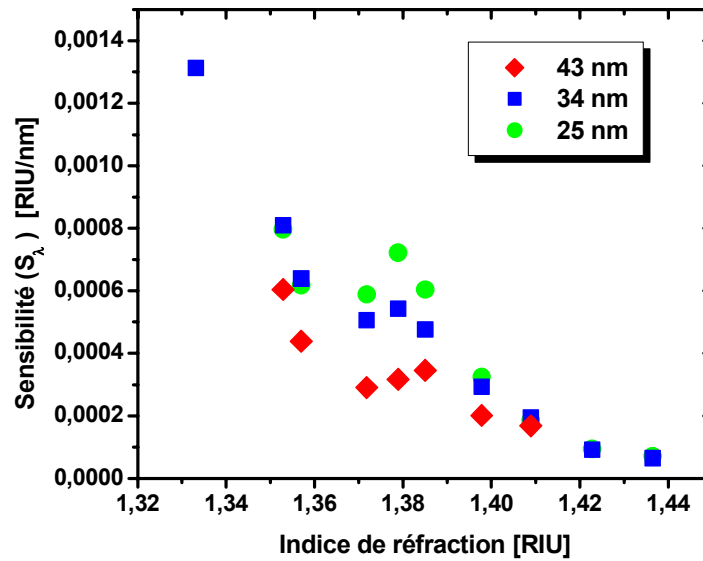


Figure III.15 : Sensibilité S_s de capteurs de différentes épaisseurs d'or (25, 34 et 43 nm) en fonction de l'indice de réfraction n_s .

Toujours dans notre cas, pour un spectromètre de 10 nm de résolution, la précision sera comprise entre 12×10^{-3} RIU pour $n_s = 1,3335$ et 6×10^{-4} RIU pour $n_s = 1,4365$. Avec un spectromètre portable de qualité améliorée (résolution de 0,5 nm), la limite de résolution (précision) passerait alors entre 6×10^{-4} RIU pour $n_s = 1,3335$ et 3×10^{-5} RIU pour $n_s = 1,4365$.

Autant pour l'argent nous n'avons pas pu mettre en évidence l'influence de l'épaisseur de la couche métallique sur la sensibilité, autant dans le cas de l'or il apparaît bien que ce soit le cas. Même si cette conclusion reste à confirmer par de nouvelles mesures, en particulier sur des films d'or plus épais, il semble d'après les figures III.14 et 15 que la sensibilité de la fibre capteur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur du métal (dans une gamme limitée d'épaisseur comprise entre 25 et 43 nm). Ce résultat n'est pas en accord avec les observations de Iga *et al.* [4] sur des fibres dites « *hétérocores* », mais notons que ce type de fibre reste assez éloigné des notre.

c - Comparaison entre les sensibilités des capteurs métallisés à l'argent et à l'or

Nous venons de vérifier l'importance du choix du métal déposé sur la zone sensible du capteur, et ceci en comparant les réponses et les sensibilités des capteurs métallisés à l'argent et métallisés à l'or.

Les courbes réponses des capteurs sont très sensibles à la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_{mr} et ϵ_{mi} du métal. Ces constantes influent respectivement sur la réflectivité et sur l'absorption de la lumière à la surface du métal [12], mais aussi sur la position des pics de résonance et sur sa largeur à mi-hauteur (effet d'amortissement). Plus la bande d'absorption des plasmons sera étroite et intense, meilleure sera la sensibilité, et par voie

de conséquence la précision du capteur [13]. Ces conditions sont obtenues pour les métaux présentant le plus grand rapport $|\epsilon_{mr}|/\epsilon_{mi}$. L'argent est sur ce point un très bon candidat avec un rapport de 25,9 à 650 nm ; à titre comparatif, l'or présente un rapport de 8,5 à la même longueur d'onde et celui du cuivre 20,4 à 632.8 nm [12,14]. Le Cu montre un bon rapport mais il est facilement touché par l'oxydation et la corrosion. Des analyses XPS menées par Mitsushio *et al.* ont montré la présence d'une couche d'oxyde sur les dépôts d'argent et de cuivre. Une fine couche d'oxyde (à peu près 0,3 nm) est présente sur le dépôt d'Ag ; cependant, une couche relativement plus épaisse (à peu près 2 nm) est présente sur le dépôt de Cu [12].

La figure III.15 compare deux fibres capteurs métallisées à l'Argent et à l'Or, ayant des épaisseurs de métal voisines (environ 50 nm). Plusieurs commentaires s'imposent.

Les courbes obtenues suivent globalement la même évolution quand l'indice de réfraction augmente. De même, les sensibilités S_λ , regroupées dans le tableau III.3, évoluent dans le même sens. D'autre part, la limite de résolution (ou précision) n'est pas constante et augmente avec l'indice de réfraction. La réponse du capteur n'est donc pas linéaire et une meilleure sensibilité apparaît pour des grandes longueurs d'ondes. Notons que la gamme d'indice que nous avons explorée dans ce travail est relativement large [6,8,15,16] ce qui élargit le domaine d'application.

Mais le point le plus important et sur lequel nous reviendrons largement dans la suite de ce chapitre est que les sensibilités obtenues sur des fibres à base d'argent sont toujours 2 à 3 fois plus favorables par rapport à celles obtenues sur les capteurs à base d'Or.

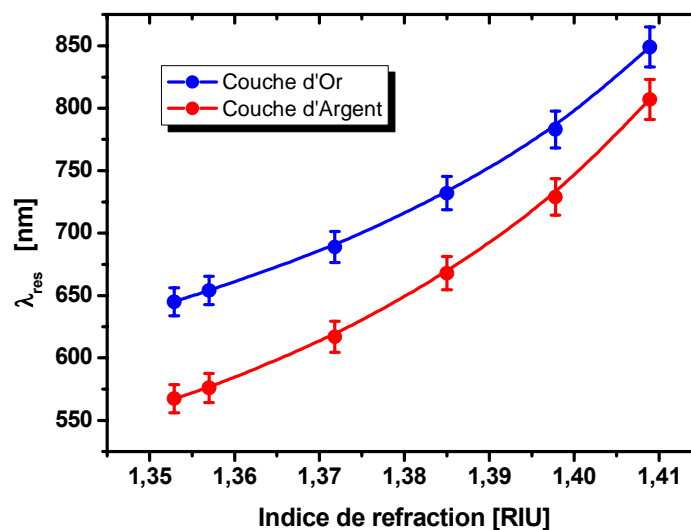


Figure III.16 : Comparaison de la longueur d'onde λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction n_s pour 2 fibres capteurs recouvertes d'Argent ou d'Or (épaisseur du film métallique d'environ 50 nm).

Tableau III.3 : Sensibilités S_λ pour des fibres capteurs recouvertes d'argent ou d'or (d'après les figure III.12 et III.14). La limite de résolution ou précision est indiquée selon la résolution du spectromètre (10 et 0,5 nm).

Spectromètre portable de faible résolution ~10 nm				
Indice n_s	Couche d'argent		Couche d'or	
	S_λ (RIU/nm)	Précision (RIU)	S_λ (RIU/nm)	Précision (RIU)
~1,33	$4,2 \times 10^{-4}$	42×10^{-4}	13×10^{-4}	130×10^{-4}
~1,36	$3,4 \times 10^{-4}$	34×10^{-4}	$5,7 \times 10^{-4}$	57×10^{-4}
~1,38	$2,3 \times 10^{-4}$	23×10^{-4}	$4,8 \times 10^{-4}$	48×10^{-4}
~1,40	$1,7 \times 10^{-4}$	17×10^{-4}	$2,7 \times 10^{-4}$	27×10^{-4}
~1,43	$1,0 \times 10^{-4}$	10×10^{-4}	$0,7 \times 10^{-4}$	7×10^{-4}
Spectromètre portable de bonne résolution ~0,5 nm				
Indice n_s	Couche d'argent		Couche d'or	
	S_λ (RIU/nm)	Précision (RIU)	S_λ (RIU/nm)	Précision (RIU)
~1,33	$4,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	13×10^{-4}	$6,5 \times 10^{-4}$
~1,36	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-4}$
~1,38	$2,3 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	$2,4 \times 10^{-4}$
~1,40	$1,7 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$
~1,43	$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$0,7 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-5}$

Dans la quasi-totalité des applications en biodétection, une couche sensible d'or est préférée de part sa stabilité chimique. C'est pourquoi peu de références présentent des études avec des dépôts d'argent d'où l'intérêt d'effectuer une étude paramétrique avec l'argent. En effet, les premières conclusions de nos résultats comparatifs entre les deux métaux sont plutôt à l'avantage de l'argent de part sa meilleure sensibilité, mais aussi pour la forme plus « pointue » de ses bandes d'absorption permettant une meilleure précision dans la mesure du minimum de transmission (λ_{res}). De plus, l'argent présente l'avantage de mieux adhérer que l'or sur la silice ; ce métal n'a donc pas besoin d'une couche préalable au dépôt dite couche d'accrochage.

En conséquence, et bien que l'or présente une bonne stabilité chimique, nous avons choisi de poursuivre notre étude avec l'argent comme couche sensible. Le fait que l'argent soit peu stable dans les environnements aqueux sera contourné, comme nous l'avons présenté dans le chapitre II, en greffant une couche protectrice organique (alcanethiol) sur sa surface.

III.3.5 — Influence de la longueur sensible

Parmi les paramètres ajustables, nous avons étudié l'influence de la longueur sensible L sur la réponse du capteur. Sur la figure III.16 nous présentons l'absorption $A[\%]$ (qui représente $A[\%] = 100\% - T$) que subit le faisceau lumineux à travers la fibre optique pour une longueur d'onde de 850 nm et pour différentes longueurs de la zones sensibles allant de 1,5 cm, 2,2 cm, 3 cm et 4,5 cm (± 1 mm). Nous constatons sur la figure III.17 que l'absorption diminue quand la longueur de la zone sensible augmente, mais de façon différente selon l'indice de réfraction du milieu extérieur. Pour cette gamme de longueurs de zone sensible, nous mettons en évidence que l'efficacité du couplage plasmons-lumière augmente avec L .

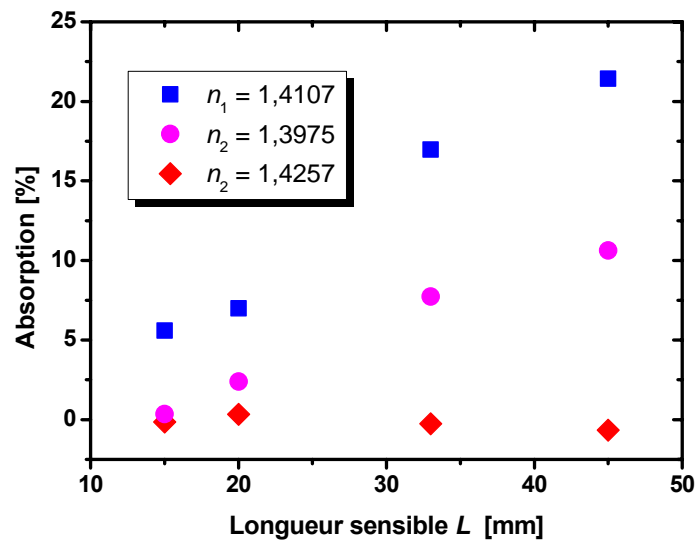


Figure III.17 : Absorption ($A[\%] = 100\% - T$) de la lumière à 850 nm en fonction de la longueur de la zone sensible pour différents indices du milieu extérieur.

Il faut néanmoins noter que la largeur à mi-hauteur des bandes augmente ce qui rend le traitement plus difficile et moins précis. L'interprétation et l'extrapolation à d'autres longueurs de zone sensible seront faites numériquement dans le chapitre suivant.

III.3.6 — Stabilité du capteur

Dans cette dernière partie du chapitre III, nous allons présenter l'étude de la stabilité des capteurs à base de couche d'argent et comment nous avons opéré pour nous affranchir de ce problème. En effet, comme nous l'avons déjà signalé, l'argent est théoriquement le meilleur candidat de part la grande sensibilité qu'il offre au capteur final, mais en contrepartie il souffre de sa mauvaise stabilité chimique en milieu aqueux.

a - Hystérésis de la réponse du capteur

Tout d'abord, pour vérifier la reproductibilité des résultats, nous avons effectué une série de mesures pour différents indices sur une même fibre capteur dans le but de repérer une éventuelle hystérésis dans la réponse du capteur. Nous avons ainsi tracé la longueur d'onde λ_{res} en fonction de l'indice du milieu extérieur (Figure III.18), pour une série croissante d'indices de $n_s = 1,3652$ 1,3867 1,3965 1,4025 et 1,4068, puis une autre décroissante. Les points obtenus à la « montée » se superposent, aux erreurs expérimentales près, avec ceux obtenus à la descente d'indices. Il n'y a donc pas de retard systématique.

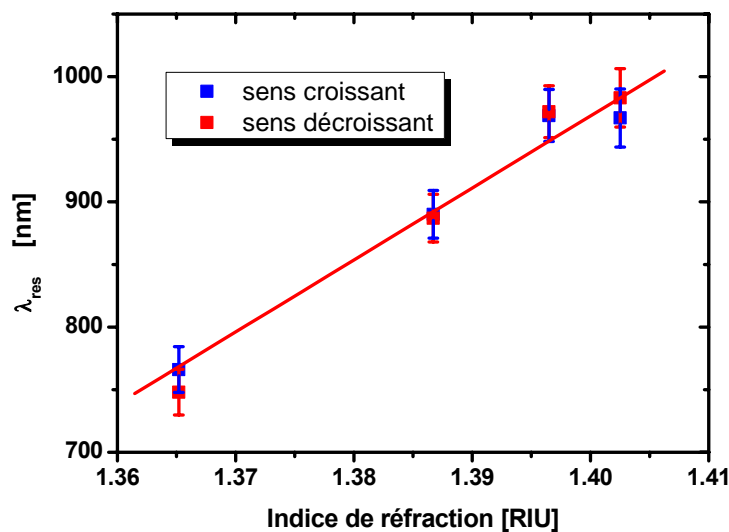


Figure III.18 : Evolution de λ_{res} en fonction de différents indices de réfraction. Mesures réalisées pour des variations d'indice croissantes et décroissantes.

b - Evolution de la sensibilité avec le temps

Sur les figures III.19 et III.20 nous présentons l'évolution de λ_{res} en fonction du temps pour différents indices n_s . Ces figures montrent l'évolution dans le temps de la réponse des capteurs métallisés avec l'or et l'argent, respectivement. Nous confirmons ainsi clairement que les fibres réalisées à partir d'une couche d'or sont plus stables que celles réalisées avec l'argent, tout particulièrement dans un milieu aqueux. En effet, ces dernières s'altèrent dès une durée de quelques heures dans l'eau ce qui est un vrai problème pour les applications industrielles, et en particulier pour les applications en santé, agroalimentaire et environnementale. Pour les dépôts d'argent, on note un déplacement en longueur d'onde de 40 à 90 nm sur une semaine, alors que pour l'or ce décalage atteint en moyenne 23 nm. Ce décalage non négligeable pour l'or peut être attribué à une pollution de surface au cours du temps, la fibre n'ayant pas subi de nettoyage important (type UV ozone ou Piranha) entre chaque série de mesure.

Cependant la précision des mesures réalisées sur les fibres optiques, étant moindre, rappelons-le, (forte largeur à mi-hauteur des bandes observées par rapport aux techniques d'interrogation angulaire (prisme)), il est particulièrement important de rechercher la meilleure sensibilité introduite par la couche métallique. Les capteurs à base d'argent présentant une meilleure sensibilité (Tableau III.3), ce matériau retrouve tout son intérêt. Il reste néanmoins le problème de stabilité et donc la nécessité de déposer des couches organiques afin de protéger le dépôt d'argent pour des applications ultérieures.

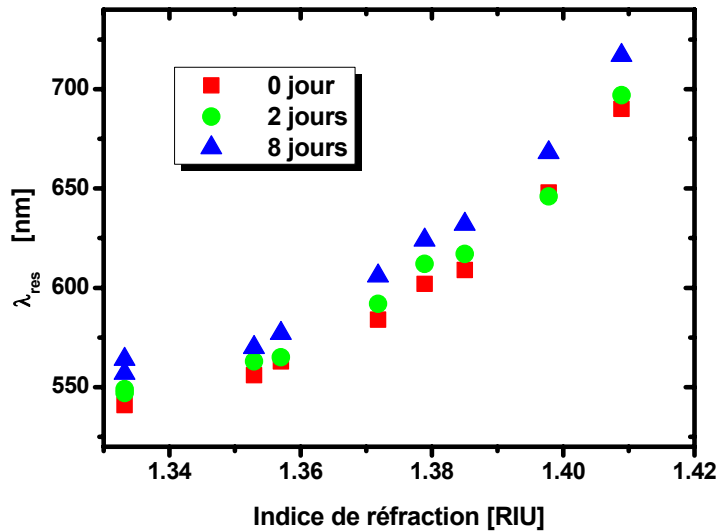


Figure III.19 : Evolution de la réponse d'une fibre capteur en fonction du temps (0 2 et 8 jours) pour un capteur métallisé à l'or.

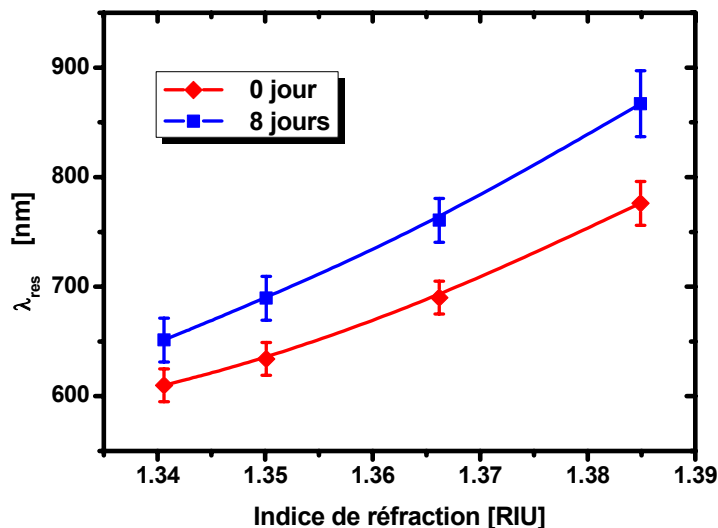


Figure III.20 : Evolution de la réponse d'une fibre capteur en fonction du temps (0 et 8 jours) pour un capteur métallisé à l'argent.

c - Fonctionnalisation et stabilisation dans le temps

Une fois les capteurs protégés par un greffage chimique d'alcanethiols ou de cystéamine selon la procédure détaillée dans le chapitre II, nous avons étudié l'impact de cette couche organique sur la réponse du capteur. Nous avons donc réalisé des mesures avant et après le greffage d'alcanethiol pour apprécier l'effet sur la longueur d'onde λ_{res} . Cette analyse est effectuée pour des fibres fonctionnalisées avec des dépôts d'alcanethiol, plus précisément le C18 et le C12 (cf. chapitre II). Les résultats sont présentés figure III.21. Nous remarquons un décalage de λ_{res} moyen de 5 nm pour le C12 et de 17 nm pour le C18. Un déplacement vers les grandes longueurs d'onde est effectivement attendu car la couche organique, aussi fine soit-elle, présente un indice de réfraction avoisinant 1,5. L'augmentation de la longueur de la chaîne de l'alcanethiol (augmentation de l'épaisseur) va aussi dans le sens d'un plus fort décalage pour le C18 que pour le C12. Ce décalage est souvent négligé dans la littérature où cette couche de protection est considérée optiquement quasi-transparente [13,17].

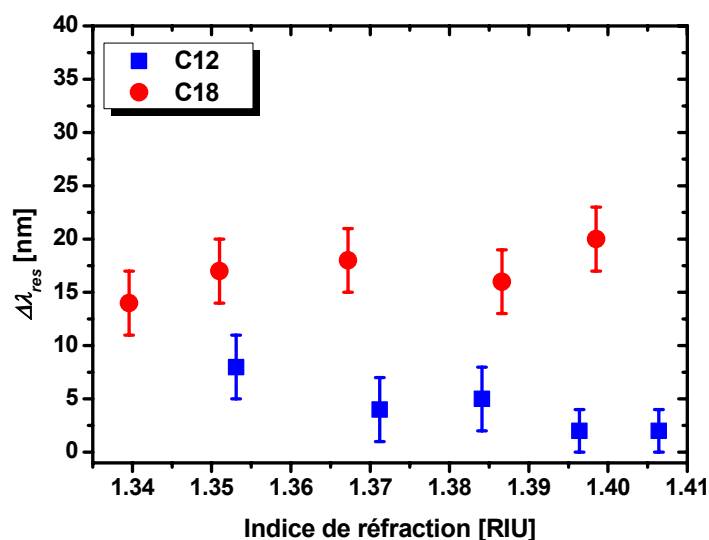


Figure III.21 : Variation de λ_{res} après fonctionnalisation par deux alcanethiols de longueur différente ($C_{12}H_{25}SH$ et $C_{18}H_{37}SH$) en fonction de l'indice de réfraction n_s .

La modélisation de l'influence de cette couche (épaisseur théorique de l'ordre de 9,8 Å pour le C12 et 14,7 Å pour le C18), considérées non absorbantes, permettra de prévoir le décalage sur λ_{res} sous condition de connaître l'indice de réfraction n de la couche organique, ce qui n'est pas facile à déterminer (cf. chapitre IV). D'autre part, cet indice est probablement voisin de 1,5, soit très proche de l'indice du verre ($n_{verre} \sim 1,457$), une raison supplémentaire pour ne pas en tenir compte dans les simulations. Donc, une autre façon d'expliquer l'évolution observée de λ_{res} au cours du greffage est de prendre en compte l'évolution de la surface de l'argent pendant la fonctionnalisation. Cette hypothèse est plus évidente si l'on relie les résultats XPS au décalage important ; (valeur moyenne 84 nm) observé sur la figure III.22 pour les fibres fonctionnalisées à

l'aide de la cystéamine ; pour mémoire, le spectre XPS présentait l'évidence de pollution de la surface après traitement.

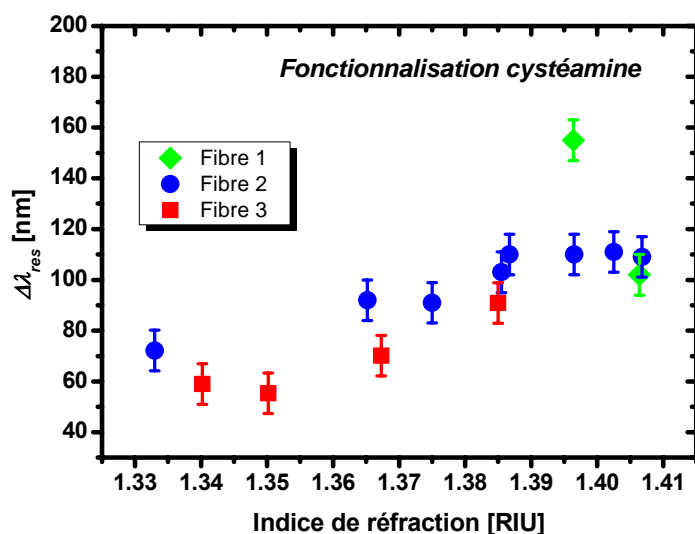


Figure III.22 : Variation de λ_{res} après fonctionnalisation par la cystéamine ($\text{HS-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) en fonction de l'indice de réfraction n_s .

Néanmoins, l'objectif recherché est la stabilité chimique d'une fibre ce qui est représenté sur la figure III.23. Ce graphique présente l'évolution de λ_{res} sur environ 3 mois d'une fibre capteur recouverte d'une couche d'argent greffée par de la cystéamine. Les mesures présentées ont été effectuées dans un milieu d'indice 1,3335 (eau). Comme déjà observé (figure III.21), un décalage de λ_{res} se produit avant et après le greffage de cystéamine. Cependant, dès le greffage réalisé, le signal reste stable pendant une durée de 3 mois. Rappelons que sans couche organique protectrice, la stabilité du dépôt d'argent était de quelques jours seulement (figure III.19) [13].

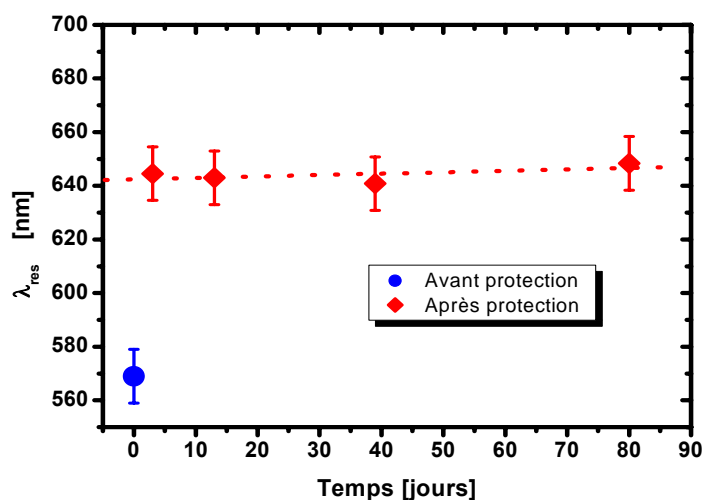


Figure III.23 : Variation de λ_{res} en fonction du temps pour une fibre protégée par la cystéamine ($\text{HS-C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$).

III.4 – CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté le dispositif de mesure et les résultats expérimentaux obtenus sur les capteurs à fibres optiques réalisés et décrits auparavant dans ce manuscrit.

Le choix des équipements a été fait en suivant le compromis qualité - prix tout en assurant une bonne sensibilité de la chaîne de mesure et la portabilité du système. Nous avons montré que nos capteurs couvre une gamme de détection d'indices de réfraction allant de 1,33 à 1,44 RIU ; ce qui constitue une gamme large d'applications de détection de molécules.

Nous avons noté qu'une grande importance doit être portée à l'épaisseur de la couche métallique ; la longueur d'onde de résonance se décale dans le rouge en augmentant l'épaisseur. Ce constat est fait dans le cas des deux métaux envisagés, à savoir l'or et l'argent.

L'étude spectrale menée dans ce chapitre a montré une sensibilité importante des capteurs aux variations d'indices. Cette sensibilité n'est pas linéaire pour toute la gamme d'indice investiguée, elles atteignent $1,0 \times 10^{-4}$ RIU/nm. Les limites de détection elles, peuvent atteindre 10×10^{-4} et $5,0 \times 10^{-5}$ selon la résolution du spectromètre (10 et 0,5 nm respectivement). Les sensibilités obtenues sur des fibres à base d'argent sont toujours 2 à 3 supérieures par rapport à celles obtenues sur les capteurs à base d'or et présentent aussi des bandes d'absorption plus fines permettant une meilleure précision sur la mesure de λ_{res} .

La longueur sensible L influe également la réponse du capteur. Nous avons mis en évidence que l'efficacité du couplage plasmons-lumière augmente avec L pour une gamme de longueurs allant de 15 à 45 mm.

Nous avons également montré que les fibres réalisées à partir d'un dépôt d'or étaient plus stables que celles réalisées avec l'argent. En revanche, les capteurs à base d'argent présentent une meilleure sensibilité ; afin d'améliorer la stabilité des capteurs, une couche organique de protection peut être appliquée, couche qui joue en même temps le rôle de couche d'accrochage pour fonctionnalisation. Les mesures réalisées sur les capteurs à base d'argent avec une couche d'alcanethiol montre une stabilité d'au moins 3 mois, alors que la stabilité du dépôt d'argent seul était de quelques jours seulement.

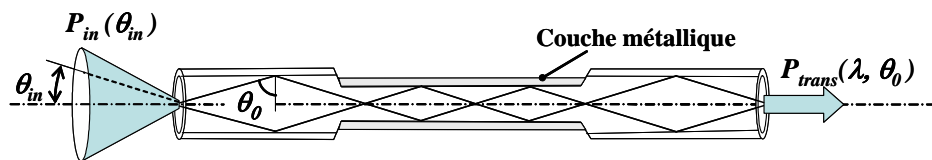
Ces études expérimentales présentées dans ce chapitre ont donc montré les bonnes performances des capteurs fabriqués et l'optimisation du procédé de réalisation.

Références

- [1] H. Neff, W. Zong, A. Lima, M. Borre, G. Holzhüter, Optical properties and instrumental performance of thin gold films near the surface plasmon resonance, *Thin Solid Films* 496 (2006) 688 – 697.
- [2] J. Homola, On the sensitivity of surface plasmon resonance sensors with spectral interrogation, *Sensors and Actuators B* 41 (1997) 207-211.
- [3] A. Sharma, B. Gupta, Fibre-optic sensor based on surface plasmon resonance with Ag–Au alloy nanoparticle films, *Nanotechnology* 17 (2006) 124–131.
- [4] M. Iga, A. Seki, K. Watanabe, Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor, *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 363–368.
- [5] S. Karlsen, K. Johnston, R. Jorgenson, S. S Yee, Simultaneous determination of refractive index and absorbance spectra of chemical samples using surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995) 747-749.
- [6] A. Abdelghani, N. Jaffrezic-Renault, SPR fibre sensor sensitised by fluorosiloxane polymers, *Sensors and Actuators, B* 74 (2001) 117-123.
- [7] M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo, Construction and evaluation of a gold-deposited optical fiber sensor system for measurements of refractive indices of alcohols *Sensors and Actuators A* 111 (2004) 252-259.
- [8] M. Iga, A. Seki, K. Watanabe, Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film, *Sensors and Actuators B* 101 (2004) 368-372.
- [9] X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, H. Zhang, Wavelength-modulation surface plasmon resonance sensor, *Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005) 887-893.
- [10] B. Grunwald, G. Holst, Fibre optic refractive index microsensor based on white-light SPR excitation, *Sensors and Actuators A* 113 (2004) 174-180.
- [11] D. Gentleman, L. Obando, J. Masson, J. Holloway, K. Booksh, Calibration of fiber optic based surface plasmon resonance sensors in aqueous systems, *Analytica Chimica Acta* 515 (2004) 291-302.
- [12] M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo, Sensor properties and surface characterization of the metal-deposited SPR optical fiber sensors with Au, Ag, Cu, and Al, *Sensors and Actuators A* 125 (2006) 296–303.
- [13] A. Abdelghani, J.M. Chovelon, J.M. Krafft, N. Jaffrezic-Renault, A. Trouillet, C. Veillas, C. Ronot-Trioli, H. Gagnaire, Study of self-assembled monolayers of n-alkanethiol on a surface plasmon resonance fibre optic sensor, *Thin Solid Films* 284-285 (1996) 157-161.
- [14] J. Sadowski, J. Lekkala, I. Vikholm, Biosensors based on surface plasmons excited in non-noble metals, *Biosensors and Bioelectronics*. 6 (1991) 439–444.
- [15] M. Iga, A. Seki, K. Watanabe, Gold thickness dependence of SPR-based hetero-core structured optical fiber sensor, *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 363-368.
- [16] W. B. Lin, M. Lacroix, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Development of a fiber-optic sensor based on surface plasmon resonance on silver film for monitoring aqueous media, *Sensors and Actuators B* 75 (2001) 203-209.
- [17] A. Abdelghani, C. Veillas, J.M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, H. Gagnaire, Stabilization of a surface plasmon resonance (SPR) optical fibre sensor with an ultra-thin organic film: application to the detection of chloro-fluoro-carbon (CFC), *Synthetic Metals* 90 (1997) 193-198.

CHAPITRE IV

MODÉLISATION NUMÉRIQUE DE CAPTEURS SPR À BASE DE FIBRE OPTIQUE



Cône d'acceptance d'une fibre capteur et puissance transmise par la fibre.

IV.1 — INTRODUCTION

Au chapitre précédent, nous avons pu mesurer combien l'étude des courbes de résonance SPR par rapport à la longueur d'onde d'incidence est intéressante pour analyser des stimuli entraînant des variations, même très faibles, de l'indice de réfraction. E. Kretschmann fut le premier à donner, pour le mode d'interrogation angulaire dans un prisme (méthode ATR), une équation théorique ajustant les courbes SPR de réflectance en prenant en compte la position, la forme et l'intensité de la bande d'absorption autour de l'angle dit de résonance [1,2].

Cette équation théorique proposée par E. Kretschmann présente un avantage certain, celui de mettre en lumière les principaux paramètres jouant sur le processus physique mis en jeu. En particulier, l'équation analytique ainsi établie, conduit à représenter la bande de résonance plasmons de surface par une *lorentzienne* dont la position et la largeur à mi-hauteur restent assez fidèles aux mesures expérimentales réalisées par interrogation angulaire. Cependant, cette approche théorique du calcul de la réflectance est fondée sur les coefficients de *Fresnel* pour un système dit « trois couches ». Il fait intervenir plusieurs approximations et développements limités au premier ordre. Ainsi, cette approche n'est valide qu'autour du pic de résonance ce qui limite rapidement les modélisations des courbes SPR. Elle s'avère même totalement inadaptée dans le cas des fibres optiques pour lesquelles la mesure dépend à la fois de l'angle et de la longueur d'onde. En fait, la procédure de modélisation la plus robuste numériquement, et que nous avons suivie, est fondée sur un formalisme matriciel développé pour les études optiques des milieux multicouches (stratifiés) et en particulier pour l'optimisation des fibres optiques.

Dans la littérature nous trouvons peu de travaux de modélisation de capteur SPR à fibres optiques, la plupart des travaux étant réalisés sur la configuration conventionnelle du prisme dite de Kretschmann. Une des raisons probables est le manque d'expressions analytiques et explicites pour décrire la résonance SPR dans une fibre optique, tenant compte à la fois des variations d'angles et des variations de longueurs d'onde [3,4]. En effet, les paramètres influant la résonance plasmons de surface sont implicites dans l'équation de Fresnel. Il est alors difficile de prévoir intuitivement et encore moins avec précision l'influence de ces derniers sans les mesurer expérimentalement ou simuler numériquement. Une étude expérimentale systématique sur l'ensemble des paramètres pourrait s'avérer longue et délicate, tant les paramètres sont nombreux (cf. chapitre III). C'est pourquoi, dans le but d'étudier et d'améliorer le « design » des CFO à SPR, nous avons trouvé nécessaire de développer un outil numérique de modélisation que nous présenterons dans ce chapitre. Ce modèle, basé sur le calcul de la réflectance à partir des coefficients de Fresnel, tiendra compte de la géométrie cylindrique de notre système. Ainsi, à partir de l'analyse théorique de la puissance transmise, nous discuterons l'effet des paramètres physiques et optiques sur les courbes de résonance, en tenant compte des résultats expérimentaux du chapitre III.

IV.2 — REFLECTANCE DE SYSTEMES MULTICOUCHES : APPROCHE THEORIQUE

Dans le chapitre I nous avons montré les conditions d'existence de plasmons de surface à l'interface de deux milieux semi-infinis métallique et diélectrique, ainsi que les relations de dispersion et de couplage avec la lumière. Or, dans des coupleurs tels que le prisme de Kretschmann et notamment avec une fibre optique, la résonance plasmons de surface SPR a lieu à l'interface d'une couche fine et finie de métal, à l'intérieur de laquelle se propage une onde évanescente générée par l'onde incidente, suite à la réflexion interne totale de cette dernière (RIT).

Pour étudier la relation de dispersion des PS dans le cas d'une couche mince métallique, nous pouvons procéder comme dans un milieu semi-infini, en utilisant les équations de Maxwell et les conditions de continuités aux limites. Il est alors possible de calculer la réflectivité de l'onde incidente et chercher les conditions de résonance du système [5].

IV.2.1 — Coefficients de *Fresnel* et réflectance

Dans le cas d'une onde incidente arrivant par la droite (figure IV.1) sur une interface séparant deux diélectriques, les considérations de polarisation de la lumière **TE (s)** ou **TM (p)** ainsi que la prise en compte des relations de continuité en $z = 0$ (interface) des champs électromagnétiques conduit à définir 4 coefficients de réflexion et transmission r_s et r_p , t_s et t_p , connus sous les noms de coefficients de *Fresnel*. Ils sont définis par les équations IV.1-3 :

$$r_j = \frac{E_{cj}^r}{E_{cj}^i} ; t_j = \frac{E_{cj}^t}{E_{cj}^i} ; j = s \text{ ou } p \quad \text{équation IV.1}$$

Pour la polarisation TE (s) :

$$r_s = \frac{n_c \cos \theta_0 - n_m \cos \theta_m}{n_c \cos \theta_0 + n_m \cos \theta_m} ; t_s = \frac{2n_c \cos \theta_0}{n_c \cos \theta_0 + n_m \cos \theta_m} \quad \text{équation IV.2}$$

Pour la polarisation TM (p) :

$$r_p = \frac{n_c \cos \theta_m - n_m \cos \theta_0}{n_c \cos \theta_m + n_m \cos \theta_0} ; t_p = \frac{2n_c \cos \theta_0}{n_c \cos \theta_m + n_m \cos \theta_0} \quad \text{équation IV.3}$$

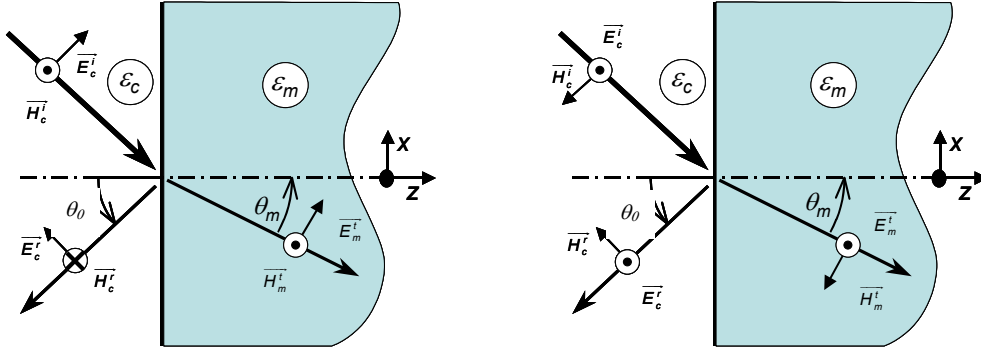


Figure IV.1 : Représentation conventionnelle de la réflexion et de la réfraction d'une onde plane TM (*p*) à gauche, TE (*s*) à droite, à l'interface entre deux milieux diélectriques semi-infinis.

On définit alors deux grandeurs mesurables, la réflectance **R** et la transmittance **T** qui sont liées aux coefficients de *Fresnel* par les équations IV.4 et IV.5 :

$$R_s = |r_s|^2 \quad \text{équation IV.4}$$

$$R_p = |r_p|^2 \quad \text{équation IV.5}$$

Il est important de préciser à ce niveau que ces formules établies à partir de deux milieux diélectriques, sont générales et s'appliquent à tout type de milieux. En effet, il a été démontré qu'elles sont valides même dans le cas de réflexions totales et de réflexions à la surface de milieux absorbants et métalliques.

En particulier, à la surface d'un métal, l'onde « transmise » est en fait une onde évanescence et il est plus habituel d'écrire les équations de *Fresnel* sous la forme suivante :

Pour la polarisation **TE** (*s*) :

$$r_s = \frac{k_{cz} - k_{mz}}{k_{cz} + k_{mz}} \quad \text{équation IV.6}$$

Pour la polarisation **TM** (*p*) :

$$r_p = \frac{\varepsilon_c k_{mz} - \tilde{\varepsilon}_m k_{cz}}{\varepsilon_c k_{mz} + \tilde{\varepsilon}_m k_{cz}} = \left(\frac{k_{mz}}{\tilde{\varepsilon}_m} - \frac{k_{cz}}{\varepsilon_c} \right) / \left(\frac{k_{mz}}{\tilde{\varepsilon}_m} + \frac{k_{cz}}{\varepsilon_c} \right) \quad \text{équation IV.7}$$

Ainsi, à partir des **équations I.19** démontrées au chapitre I, nous pouvons écrire les équations IV.8 et IV.9 suivantes :

$$k_{cz} = \left[\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_c - k_{cx}^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_c - \beta^2 \right]^{1/2} \quad \text{équation IV.8}$$

$$k_{mz} = \left[\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \tilde{\varepsilon}_m - k_{mx}^2 \right]^{1/2} = \left[\left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \tilde{\varepsilon}_m - \beta^2 \right]^{1/2} \quad \text{équation IV.9}$$

avec

$$\beta = k_{cx} = k_{mx} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_m \quad \text{équation IV.10}$$

Où k_{cz} et k_{mz} , sont les composantes selon la direction \mathbf{z} (normale à la surface) et k_{cx} et k_{mx} les composantes selon la direction \mathbf{x} (parallèle à la surface) des vecteurs d'onde dans les milieux \mathbf{c} et \mathbf{m} (le diélectrique ou le cœur de la fibre et le métal respectivement).

Un examen détaillé nous montre que si k_{mz} est un imaginaire pur (cas d'une onde de surface d'un métal dans le domaine visible), alors R_p et R_s sont égaux à l'unité. Nous avons bien une réflexion totale de l'onde incidente à la surface.

Il apparaît cependant que r_p diverge si la partie réelle de son dénominateur (équation IV.7) tend vers zéro. Dans le cas d'un métal, cette condition est précisément la condition établie au chapitre I sous l'équation I.22 comme condition de résonance plasmons de surface :

$$-\frac{k_{mz}}{\tilde{\epsilon}_m} = \frac{k_{cz}}{\epsilon_c} \quad \text{équation IV.11}$$

(Le milieu diélectrique 1 présenté dans le chapitre I sera alors le cœur de la fibre)

Sachant que pour un métal dans le domaine de fréquence qui nous intéresse, k_{mz} est imaginaire, pour satisfaire cette condition il sera nécessaire que k_{cz} soit lui-même un imaginaire. Ceci traduit alors bien le résultat connu que seules des ondes évanescentes seront capables d'exciter les plasmons de surface dans ce type de système [6].

Par contre, r_s divergera pour $k_{cz} = -k_{mz}$, solution mathématique qui n'a aucun sens physique.

IV.2.2 — Modèle de Krestchman-Raether

Nous venons de démontrer que seules les ondes incidentes de polarisation \mathbf{p} seront capables de générer des ondes évanescentes capables de se coupler avec les plasmons de surface. Pour se faire, A. Otto puis E. Kretschmann et H. Raether proposeront la configuration décrite au chapitre I.

Ainsi, si l'on considère maintenant comme illustré sur la figure IV.2 une couche fine métallique \mathbf{m} d'épaisseur d_m , comprise entre deux milieux diélectriques \mathbf{c} et \mathbf{s} , le coefficient de réflexion de *Fresnel* en polarisation \mathbf{p} pourra s'écrire pour ce système de 3 couches :

$$r_{cms}^p = \frac{E_m^r}{E_c^i} = \frac{r_{cm}^p + r_{ms}^p \exp(2ik_{mz}d_m)}{1 + r_{cm}^p r_{ms}^p \exp(2ik_{mz}d_m)} \quad \text{équation IV.12}$$

et la réflectance (équation IV.13) :

$$R_p = |r_{cms}^p|^2 \quad \text{équation IV.13}$$

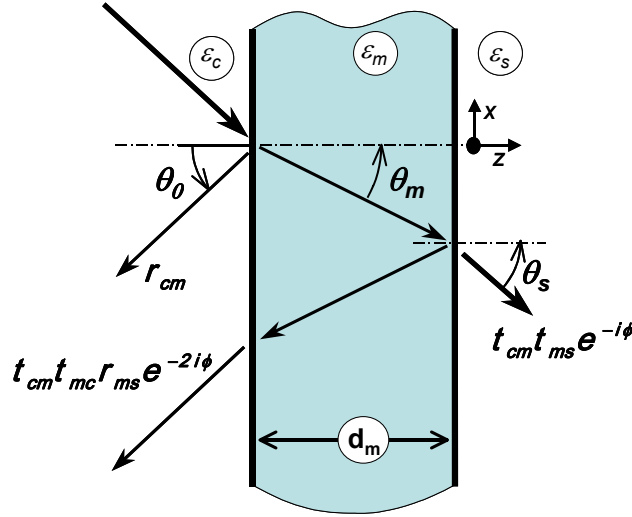


Figure IV.2 : Réflexion et réfraction de la lumière dans une couche mince. Définition des principaux coefficients de *Fresnel* utilisés dans le texte.

Le zéro de la partie réelle du dénominateur de l'équation IV.12 représente la relation de dispersion des plasmons de surface dans ce système à couche fine, ce qui s'écrit :

$$1 + r_{cm}^p r_{ms}^p \exp(2ik_{mz}d_m) = 0 \quad \text{équation IV.14}$$

et qui correspond à :

$$\left(\frac{k_{zc}}{\varepsilon_c} + \frac{k_{zm}}{\tilde{\varepsilon}_m} \right) \left(\frac{k_{zm}}{\tilde{\varepsilon}_m} + \frac{k_{zs}}{\varepsilon_s} \right) + \left(\frac{k_{zc}}{\varepsilon_c} - \frac{k_{zs}}{\varepsilon_s} \right) \left(\frac{k_{zm}}{\varepsilon_m} - \frac{k_{zs}}{\varepsilon_s} \right) \exp(2ik_{zm}d_m) = 0 \quad \text{équation IV.15}$$

C'est à ce niveau que notre modélisation diverge de celle de E. Kretschmann. Cependant, bien que n'ayant pas suivi pour nos simulations le développement mathématique proposé par E. Kretschmann, on va s'y intéresser car il permet de bien faire apparaître le caractère résonant de l'équation IV.15 et d'éclairer la physique sous-jacente de cette relation. E. Kretschmann proposa donc quelques approximations que nous allons rapidement préciser.

Pour des grandes valeurs de d_m (avec k_{zm} imaginaire pur), alors $\exp(2ik_{mz}d_m) \rightarrow 0$. Nous retrouvons alors la condition décrite par l'équation I.22 pour des plasmons à l'interface de deux milieux semi-infinis et dont la solution a été démontrée au chapitre I, équation I.23 et que E. Kretschmann nota k_x^0 :

$$k_x^0 = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\varepsilon_c \tilde{\varepsilon}_m}{\varepsilon_c + \tilde{\varepsilon}_m} \right)^{1/2} \quad \text{équation IV.16}$$

Maintenant, si la valeur de l'épaisseur d_1 diminue, E. Kretschmann considère l'influence du milieu ε_0 (e.g. la silice) comme une perturbation Δk_x de k_x^0 .

La nouvelle position de résonance correspond à $k_x^0 + \Delta k_x$ avec :

$$\Delta k_x = -\frac{\omega}{c} [r_{cm}]_{k_x=k_x^0} \left(\frac{2}{\tilde{\varepsilon}_m - \varepsilon_s} \right) \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_m \varepsilon_s}{\tilde{\varepsilon}_m + \varepsilon_s} \right)^{3/2} \exp \left[i \frac{4\pi d_m}{\lambda} \frac{\tilde{\varepsilon}_m}{(\varepsilon_m + \varepsilon_s)^{1/2}} \right] \quad \text{équation IV.17}$$

Ainsi, selon la condition de couplage (équations I.32 et I.35) une onde incidente excite une résonance plasmon à l'interface **m/s** si la projection de son vecteur d'onde est égale à la nouvelle position de résonance :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_c \sin \theta_0 = k_x^0 + \Delta k_x \quad \text{équation IV.18}$$

On voit ainsi clairement apparaître, et c'est la force de ce modèle, l'importance de l'angle de réflexion θ_0 , de la longueur d'onde λ , de l'épaisseur du film métallique d_m , de la fonction diélectrique du métal $\tilde{\varepsilon}_m$, et des indices de réfraction du milieu extérieur ε_s et du milieu de propagation de l'onde incidente ε_c .

La seconde approximation que propose E. Kretschmann dans ce qui deviendra la théorie portant son nom (théorie de *Kretschmann*) est de faire le développement suivant, à partir de l'équation IV.9 :

$$k_{zi} = \sqrt{\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_i - (k_x^0 + \Delta k_x)^2} = k_{zi}^0 - \frac{k_x^0}{k_{zi}^0} \Delta k_x \quad (\Delta k_x \ll k_x^0) \quad \text{équation IV.19}$$

Le terme Δk_x est un nombre complexe, sa partie réelle aura pour effet de déplacer la position de la résonance plasmons et sa partie imaginaire un amortissement supplémentaire de l'onde incidente.

En posant :

$$k_x = k_x^0 + \Delta k_x = k_{x0}^r + \text{Re}(\Delta k_x) + i(k_{x0}^i + \text{Im}(\Delta k_x)) \quad \text{équation IV.20}$$

Il vient finalement :

$$|r_{cms}^p|^2 = 1 - \frac{4k_{x0}^i \text{Im}(\Delta k_x)}{\left\{ k_x - [k_{x0}^r + \text{Re}(\Delta k_x)] \right\}^2 + (k_{x0}^i + \text{Im}(\Delta k_x))^2} \quad \text{équation IV.21}$$

$$\text{avec } |r_{cms}^p|^2 < 1 \quad \text{équation IV.22}$$

Dans le cas de résonance, le terme dans les accolades $\{ \}$ s'annulent, R_p passe alors par un minimum qui sera égal à zéro quand $k_{x0}^i = \text{Im}(\Delta k_x)$.

La dernière approximation que proposera E. Kretschmann pour le calcul de la réflectance consiste à poser que $k_x^0 \gg \Delta k_x$ ce qui sera valable uniquement près de la résonance. Cette équation s'identifie alors à une *Lorentzienne*.

$$R_p = |r_{cms}^p|^2 \approx 1 - \frac{4k_{x0}^i \text{Im}(\Delta k_x)}{(k_x - k_{x0}^r)^2 + (k_{x0}^i)^2} \quad \text{équation IV.23}$$

IV.2.3 — Formulation matricielle du calcul de la réflectance dans un milieu multicouche

Pour le calcul de la réflectance R_p d'une onde plane polarisée p sur un milieu constitué de N couches isotropes non magnétiques et de constantes diélectriques ϵ_k , nous avons utilisé le formalisme matriciel bien adapté avec le logiciel Matlab. Ce formalisme, basé sur le calcul des coefficients de *Fresnel*, est décrit avec précision par Yeh Pochi et X. Abeles [7,8]. Il s'agit de déterminer le champ électrique E_k et magnétique H_k dans les N couches (équation IV.24), en tenant compte d'une matrice de passage à chaque interface $(k-1)/k$ et d'une matrice de propagation dans chaque couche k .

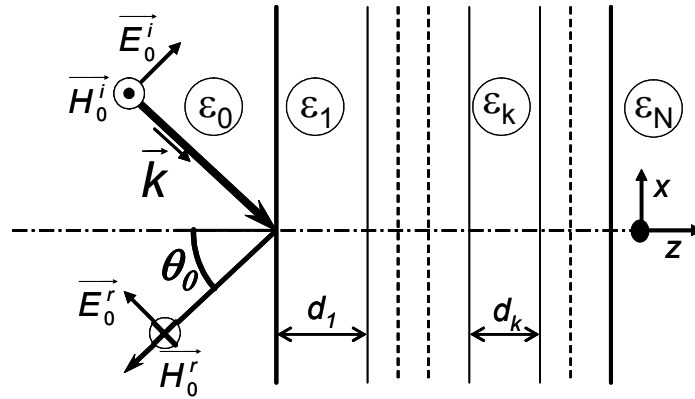


Figure IV.3 : Représentation d'un système multicouche sous l'incidence d'une onde plane TM (polarisation p) et définition des différents indices de réfraction et des épaisseurs des couches.

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = [M] \times \begin{bmatrix} E_N \\ H_N \end{bmatrix} \quad \text{équation IV.24}$$

Cette matrice $[M]$ est ainsi le produit d'autant de matrices qu'il y a de couches (équation IV.25).

$$[M] = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \prod_{k=1}^{N-1} \begin{bmatrix} \cos \delta_k & \frac{-i \sin \delta_k}{\eta_k} \\ -i \eta_k \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{bmatrix} \quad \text{équation IV.25}$$

$$\text{avec } \delta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} n_k \cos \theta_k \quad \text{et} \quad \eta_k^p = \frac{\sqrt{\epsilon_k}}{\cos \theta_k} \quad \text{équation IV.26}$$

Le calcul de la réflectance est alors donné par le calcul pour chaque pulsation ou longueur d'onde par l'équation IV.27.

$$R_p(\omega) = |r_p|^2 = \left| \frac{(M_{11}^p + M_{12}^p \cdot \eta_N^p) \eta_0^p - (M_{21}^p + M_{22}^p \cdot \eta_N^p)}{(M_{11}^p + M_{12}^p \cdot \eta_N^p) \eta_0^p + (M_{21}^p + M_{22}^p \cdot \eta_N^p)} \right|^2 \quad \text{équation IV.27}$$

Signalons que dans le cas d'une seule couche, nous retrouvons bien par cette méthode l'équation IV.12.

$$R_p = |r_{cms}^p|^2 = \left| \frac{r_{cm}^p + r_{ms}^p \exp(2ik_{mz}d_m)}{1 + r_{cm}^p r_{ms}^p \exp(2ik_{mz}d_m)} \right|^2 \quad \text{équation IV.28}$$

IV.3 — MODELISATION DU CAPTEUR SPR A FIBRE OPTIQUE

Plusieurs approches théoriques sont reportées dans la littérature pour l'étude numérique des CFO à SPR. La première considère la valeur de la réflectance en tenant compte de réflexions multiples des rayons méridionaux dans une fibre multimodes. Ceci sera aussi notre approche. D'autres études reportent le calcul de la puissance transmise en ne considérant qu'une seule réflexion des rayons méridionaux [9] ou en ne considérant qu'un seul angle d'incidence [10].

Des analyses théoriques ont aussi été réalisées pour des CFO dont la zone sensible est à l'extrémité d'une fibre monomode ('side polished single mode' CFO), et sont alors basées sur une approche planaire de guide d'onde [11]. Signalons enfin quelques études sur des systèmes multicouches [2,12].

IV.3.1 — Quelques hypothèses et précisions

L'étude de la propagation des ondes dans une fibre optique peut être menée par deux approches théoriques, l'une utilisant les lois de l'optique géométrique (théorie des rayons) et l'autre, l'électromagnétisme (équations de Maxwell). La première approche basée sur la propagation des rayons en terme de réflexions et réfractions a été retenue pour cette étude. Elle est suffisante pour décrire le modèle numérique du capteur. La seconde approche où l'on traite le problème en terme d'onde plane et non de rayon lumineux est probablement plus rigoureuse mais les résultats sont difficilement interprétables. De plus, il est important et nécessaire de connaître l'orientation du champ électrique par rapport au plan d'incidence à chaque réflexion ce qui est loin d'être évident dans une fibre suffisamment longue [13].

Dans notre approche, basée sur la propagation des rayons, plusieurs hypothèses ont été faites :

- L'approche considérée ne peut être appliquée que si les dimensions de la fibre sont grandes devant la longueur d'onde de l'onde guidée, ce qui est bien le cas de toutes les fibres utilisées dans ce travail (diamètre de cœur >100 μm). [14]

- Les fibres simulées sont des fibres optiques à saut d'indice (cf. chapitre II). Le profil d'indice de réfraction par rapport à l'axe de symétrie est donc uniforme et constant. La lumière est alors guidée par Réflexion Interne Totale (RIT) sur l'interface cœur-gaine (en tenant compte de l'ouverture numérique).
- Entre deux réflexions, le rayon suit une ligne droite dont la direction est déterminée par les lois de Descartes. Le rayon incident, le rayon réfléchi et la normale à la surface sont dans le même plan, et l'angle d'incidence et de réflexion relativement à la normale sont égaux.
- Les rayons lumineux qui entrent dans la fibre sous un angle θ , en sortent avec le même angle ; il conviendrait de distinguer entre les rayons qui passent par l'axe de la fibre, rayons méridiens, et les rayons qui ne passent pas par l'axe de la fibre, rayons obliques. Dans les fibres multimodes, on ne prend souvent en compte que les rayons méridionaux (qui passent par l'axe de la fibre). [9]
- Les modèles théoriques pour les systèmes optiques planaires sont faits pour un seul angle d'incidence ou une seule longueur d'onde. En effet, ici, nous devons considérer dans notre modèle la contribution de l'ensemble de modes possibles (angle, longueur d'onde, puissance) pour les CFO.

IV.3.2 — Calcul de la puissance transmise au travers la fibre

Pour calculer la puissance transmise par notre fibre capteur P_{trans} , il faut donc calculer la réflectance de chaque rayon caractérisé par son angle d'incidence, sa puissance relative et sa longueur d'onde à l'interface cœur/métal dans la fibre. Pour ce faire, nous pouvons utiliser les résultats précédents pour une interface plane, en particulier l'équation IV.27.

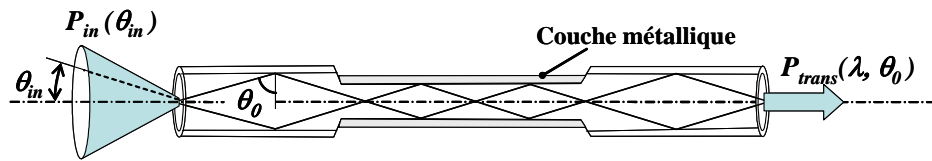


Figure IV.4 : Schéma définissant le cône d'acceptance d'une fibre capteur, ainsi que la puissance transmise par la fibre (ou transmission de la fibre).

La source lumineuse utilisée dans notre travail est une source de type *Lambertienne*, dont l'intensité du faisceau injecté dans la fibre dépend de son angle par rapport à la normale de la face clivée (contrairement aux sources laser, pour lesquelles la lumière est considérée de la même intensité quelque soit l'angle d'injection). Mais une fois notre lumière injectée dans la fibre, elle est alors directionnelle et nous pouvons lui attribuer une distribution de puissance modale suivante

$$P_{in}(\theta_0) \propto \frac{n_c^2 \sin \theta_0 \cos \theta_0}{(1 - n_c^2 \cos^2 \theta_0)^2} \quad \text{équation IV.29}$$

Ensuite nous devons tenir compte qu'un rayon subit plusieurs réflexions $N(\theta_0)$ dans la zone sensible (équation IV.30 et figure IV.5). Il faut donc élever à la puissance N la réflectance selon l'équation IV.31 [15] :

$$N(\theta_0) = \frac{L}{\phi \cdot \tan \theta_0} \quad \text{équation IV.30}$$

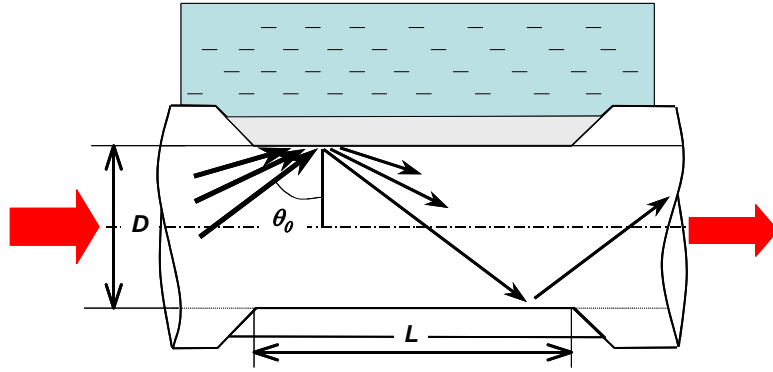


Figure IV.5 : Définition de la longueur sensible L de la fibre, du diamètre de cœur D et de l'angle d'incidence sur l'interface θ_0 .

$$R_p = \left| \frac{(M_{11}^p + M_{12}^p \cdot \eta_N^p) \eta_0^p - (M_{21}^p + M_{22}^p \cdot \eta_N^p)}{(M_{11}^p + M_{12}^p \cdot \eta_N^p) \eta_0^p + (M_{21}^p + M_{22}^p \cdot \eta_N^p)} \right|^{2 \times N(\theta_0)} \quad \text{équation IV.31}$$

Nous avons vu précédemment que seules les ondes de polarisation **TM** sont capables de se coupler avec les plasmons de surface. Dans notre configuration cylindrique, les deux polarisations **TM** et **TE** existeront pour 50% chacune, mais seulement la moitié de la puissance injectée contribuera donc à l'excitation SPR. La transmission par la fibre peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$P_{trans} = \frac{1}{2} \left[\frac{\int_{\theta_{cr}}^{\frac{\pi}{2}} R_p^{N(\theta_0)} (n_c^2 \sin \theta_0 \cos \theta_0 / (1 - n_c^2 \cos^2 \theta_0)^2) d\theta_0}{\int_{\theta_{cr}}^{\frac{\pi}{2}} (n_c^2 \sin \theta_0 \cos \theta_0 / (1 - n_c^2 \cos^2 \theta_0)^2) d\theta_0} + 1 \right] \quad \text{équation IV.32}$$

et :

$$\theta_{cr} = \sin^{-1} \left(\frac{n_{cl}}{n_c} \right) \quad \text{équation IV.33}$$

Avec θ_{cr} et n_{cl} l'angle critique de réflexion et l'indice de réfraction de la gaine optique de la fibre, respectivement. Dans le calcul, l'échantillonnage angulaire a été choisi d'un pas de 10^{-6} radians.

Ainsi, en mesurant la transmission de la lumière par la fibre, nous avons observé au chapitre III un pic d'absorption intense quand les conditions de résonance sont atteintes. Ce pic, comme nous l'avons vu, est alors la signature des modifications de l'environnement proche de la surface métallique.

IV.3.3 — Caractéristiques optiques des différents milieux considérés

Les équations ayant été implémentées sous le logiciel Matlab, nous avons alors du définir les valeurs numériques pour la simulation. En particulier, nous décrivons ici les valeurs des constantes diélectriques utilisées lors des calculs. Rappelons que notre système est constitué d'une ou deux couches minces, à savoir le métal ϵ_m , avec ou sans couches organiques greffées, et de deux milieux semi-infinis, à savoir la silice ϵ_c (cœur de la fibre) et le milieu à analyser ϵ_s (l'analyte). Nous allons maintenant décrire plus précisément ces 4 milieux :

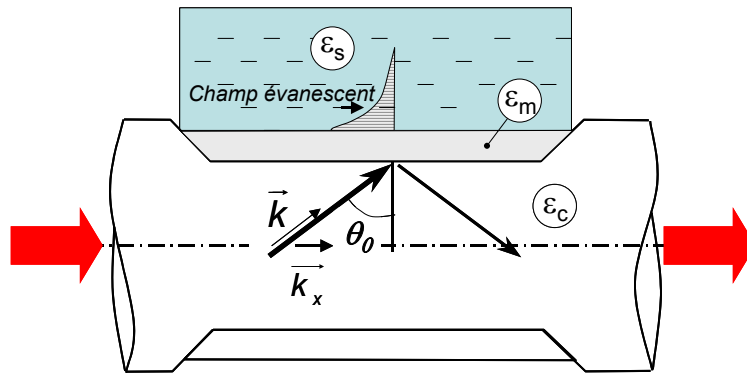


Figure IV.6 : Représentation de trois des quatre milieux considérés dans nos simulations : la fibre en silice, la couche métallique sensible et la solution à analyser, encore nommée l'analyte.

Milieu 1 : Le cœur en silice de la fibre optique. L'indice de réfraction sera indiqué par n_c .

N'ayant pas pu obtenir d'information précise sur la constante diélectrique du cœur des fibres utilisées, nous avons envisagé deux stratégies : d'une part, considérer l'indice du verre comme constant, et voisin de 1,457 pour 632 nm, valeur généralement admise, ou comme dans le travail de Gupta *et al* [12] utiliser la dispersion chromatique de l'indice de la silice fondue, telle qu'on la trouve dans la littérature (équation IV.34) et présentée sur la figure IV.7.

$$n_c(\lambda) = C_0 + C_1\lambda^2 + C_2\lambda^4 + \frac{C_3}{(\lambda^2 - L)} + \frac{C_4}{(\lambda^2 - L)^2} + \frac{C_5}{(\lambda^2 - L)^3} \quad \text{équation IV.34}$$

L , C_0 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4 et C_5 sont des valeurs numériques ajustables, et λ est la longueur d'onde exprimée en micromètres. Les valeurs utilisées sont :

$$\begin{aligned} C_0 &= 1,4508554 & C_1 &= -0,0031268 & C_2 &= -38,1 \times 10^{-6} \\ C_3 &= 0,0030270 & C_4 &= -77,9 \times 10^{-6} & C_5 &= 1,8 \times 10^{-6} & L &= 0,035. \end{aligned} \quad [16]$$

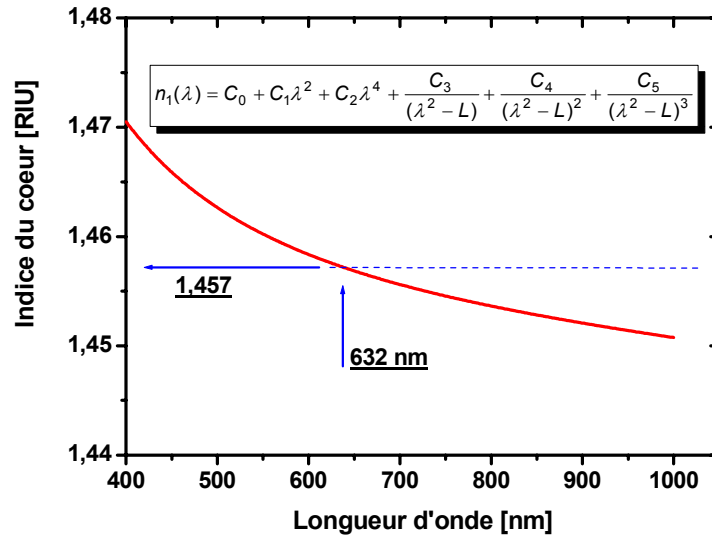


Figure IV.7 : Dispersion chromatique de la silice fondue (cœur de la fibre optique étudiée).

Milieu 2 : La couche métallique (argent ou or). Cette couche est d'épaisseur d ; La fonction diélectrique des milieux métalliques a été ajustée par une fonction classique de type Drude (équation IV.35) sur des courbes expérimentales données dans la littérature.

$$\tilde{\epsilon}_m(\omega) = \epsilon_{Ag}^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_\tau)} \quad \text{équation IV.35}$$

Les paramètres ajustables présentés dans le tableau IV.1 sont ϵ_{Ag}^∞ , ω_τ , ω_p .

ω_p et ω_τ sont les pulsation plasma et d'amortissement respectivement et ϵ_{Ag}^∞ est la constante diélectrique de l'argent à une fréquence infinie.

Tableau IV.1 : Paramètres utilisés pour le calcul de la fonction diélectrique de l'argent et de l'or.

	Argent [17]	Or [2]
ϵ_{Ag}^∞	2,48	9,75
ω_p	$1,35 \times 10^{16} \text{ rad/s}$	$1,36 \times 10^{16} \text{ rad/s}$
ω_τ	$7,62 \times 10^{13} \text{ rad/s}$	$1,45 \times 10^{14} \text{ rad/s}$

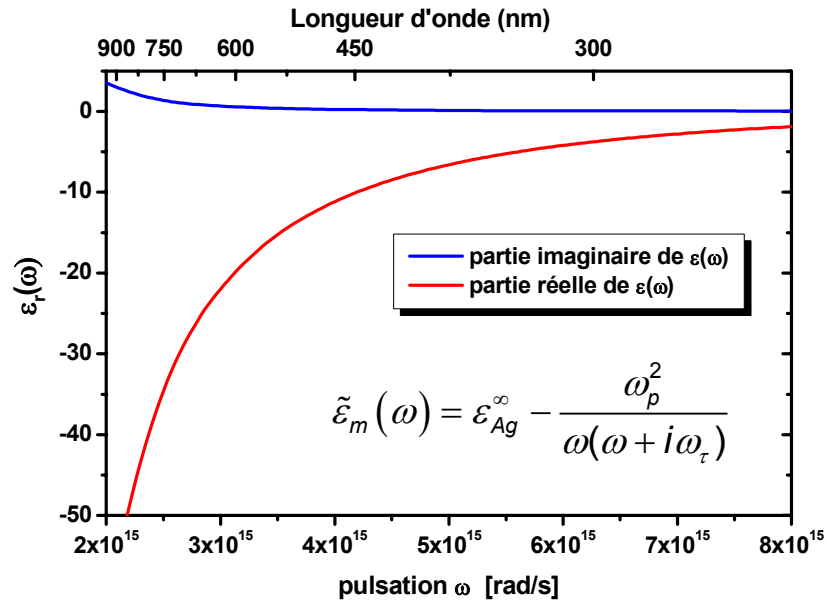


Figure IV.8 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent. Les paramètres utilisés sont donnés tableau IV.1.

Milieu 3 : Une couche mince organique simulera soit une couche protectrice, soit une couche de ligands, soit enfin une couche d'analytes greffés à la surface. Cette couche sera considérée comme un film organique non-absorbant et ne contribuera donc pas à la diminution de la réflexion sur les courbes SPR. En revanche, son indice de réfraction et son épaisseur seront pris en compte lors du calcul des conditions de résonance (position et forme du pic).

Dans la fin de ce chapitre, nous avons également considéré la cinétique de formation de cette couche, dont la formation commence dès la mise en contact de la zone sensible avec les molécules cibles. Cette couche est alors formée en tenant compte des processus compétitifs d'association et de dissociation de l'analyte avec le ligand préalablement greffé sur la surface du métal.

Milieu 4 : L'analyte. Sa constante diélectrique est indiquée par ϵ_s . Elle sera le plus souvent prise comme une constante réelle. Des milieux diélectriques absorbants seront étudiés et dans ce cas nous prendrons en compte l'évolution des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique autour de la longueur d'onde d'absorption [18].

IV.4 — CARACTERISATIONS NUMERIQUES DE CAPTEURS SPR

IV.4.1 — Réponse SPR d'un capteur à fibre optique

La figure IV.9 présente les courbes SPR simulées, en terme de pourcentage de la puissance transmise (transmission par la fibre). Cette transmission normalisée est tracée en fonction de la longueur d'onde en nanomètre ou en électron-Volts (eV) de l'onde incidente. Ces courbes représentent la solution de l'équation IV.32 pour toutes les longueurs d'onde définies entre 500 et 1100 nm et par pas de 1 nm. Elles sont ensuite normalisées par rapport à l'air pour qu'elles correspondent aux conditions expérimentales. De la même façon qu'expérimentalement, le changement de l'indice de la solution à tester est contrôlé par le décalage du minimum du pic (ou de la longueur d'onde de résonance λ_{res}). Sur cette figure IV.9, les réponses sont simulées pour un capteur d'une longueur sensible de 20 mm, d'un diamètre de cœur de la fibre de 400 μm et d'un dépôt d'argent d'épaisseur 50 nm. L'indice de réfraction balayé couvre la gamme d'indices compris entre 1,3542 et 1,4099. Similairement à ce que nous avons obtenu dans nos études expérimentales du chapitre III, nous remarquons l'élargissement des pics au fur et à mesure qu'ils se décalent dans le domaine des faibles énergies. Ce comportement, indiquent une fois de plus que la précision du capteur (liée en particulier au pointage du minimum) sera d'autant moins bonne que l'indice sera élevé. En effet, les pics sont plus pointus et donc le pointage des λ_{res} (longueurs d'onde de résonance) plus précis pour les faibles indices.

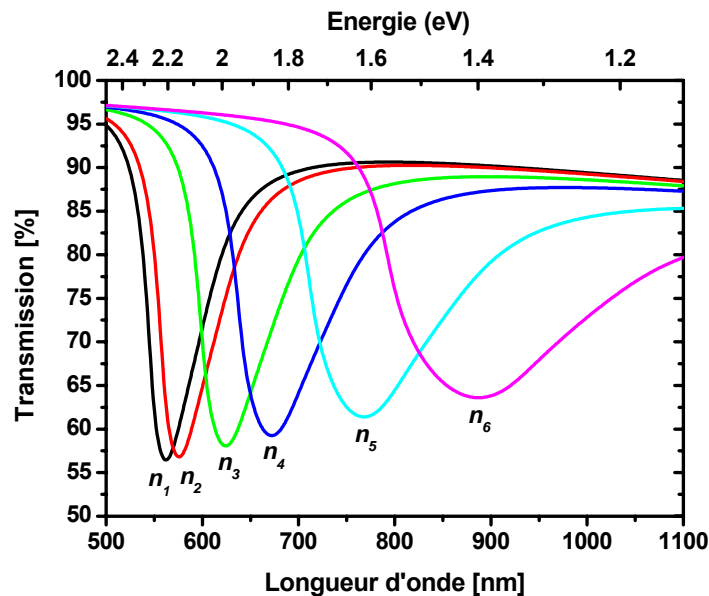


Figure IV.9 : Réponse numérique du capteur en fonction de la longueur d'onde pour des indices de réfraction $n_1 = 1,3542$ $n_2 = 1,3588$ $n_3 = 1,3726$ $n_4 = 1,3826$ $n_5 = 1,3859$ et $n_6 = 1,4099$.

Une fois cette étape validée, (accord qualitatif entre simulation numérique et courbes expérimentales), nous avons réalisées plusieurs études paramétriques afin de faire ressortir post-traitement des courbes réponses, les tendances et les effets des principaux paramètres.

Afin d'optimiser le capteur, nous avons analysé la sensibilité des paramètres utilisés dans le modèle, tels que l'ouverture numérique **ON**, l'angle critique θ_{cr} , la dispersion chromatique de l'indice du cœur n_c . Dès lors qu'ils n'étaient pas le paramètre étudié, les valeurs choisies pour les paramètres ont été arbitrairement fixées à 0,22 pour l'ouverture numérique, 1,4198 radians ($81^\circ 21'$) pour l'angle critique, 1,457 RIU pour l'indice de réfraction de la fibre, et 400 μm pour son diamètre (cœur). Les valeurs ainsi choisies restent proches des données utilisées expérimentalement au chapitre III.

IV.4.2 — Indice de réfraction de la fibre n_c

L'influence de l'indice du cœur de la fibre et en particulier la dispersion chromatique de la silice fondue sur les courbes de résonance SPR est présentée sur la figure IV.10. En ligne discontinue sont reportées les courbes simulées en tenant compte de la dispersion de la silice fondue (équation IV.34) alors que les courbes en trait continu ont été calculées pour un indice de cœur fixé à 1,457 RIU (valeur donnée par le distributeur pour 632 nm). Ce résultat montre combien l'indice de la fibre optique peut jouer sur la gamme de détection recherchée. On peut alors imaginer jouer sur ce paramètre pour élargir ou déplacer la zone d'étude. On remarque aussi combien l'incertitude sur la valeur de cet indice, et combien la non connaissance de la dispersion chromatique du cœur de la fibre peut influencer le résultat final.

Devant la méconnaissance de ce paramètre, nous avons par la suite choisi de le prendre fixe à 1,457, car les courbes simulées correspondent mieux à nos résultats expérimentaux.

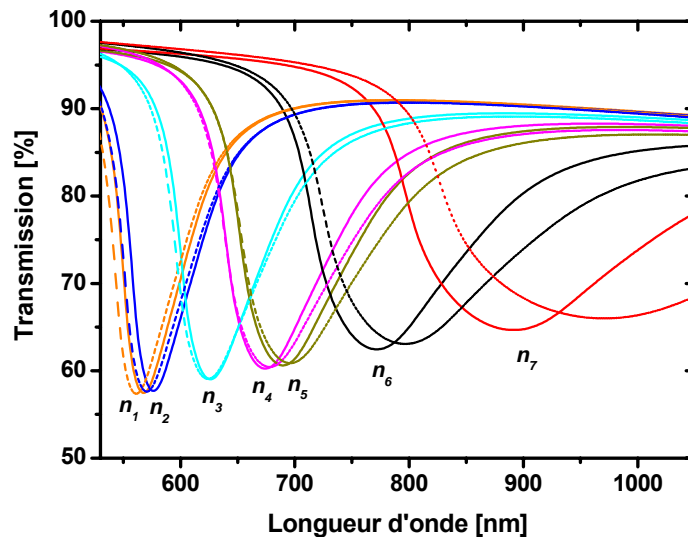


Figure IV.10 : Réponse SPR d'un capteur à fibre optique. Les courbes en traits pleins correspondent à un indice de cœur constant de 1,457 RIU, alors que les courbes en traits pointillés ont été simulées en tenant compte de la dispersion chromatique supposée de l'indice du cœur de la fibre avec : $n_1 = 1,3542$ $n_2 = 1,3588$ $n_3 = 1,3726$ $n_4 = 1,3826$ $n_5 = 1,3831$ $n_6 = 1,3859$ et $n_7 = 1,4099$.

IV.4.3 — Ouverture numérique et angle critique

L'ouverture numérique de la fibre et du spectromètre, telle que nous l'avons définie au chapitre II, détermine le cône de lumière incidente qui sera guidée par la fibre ou qui sera analysée par la barrette de photodiodes du spectromètre (considérations expérimentales). Ce paramètre s'avère alors très important puisqu'il définit la valeur de l'angle critique dans le calcul de l'intégrale - équation IV.32.

Dans la figure IV.11, nous montrons l'effet de l'ouverture numérique de la fibre optique sur la réponse du capteur pour des valeurs d'ON de 0,22 0,30 et 0,39, et qui correspondent à des angles critiques en radians de 1,420 1,363 et 1,300 (en négligeant la dispersion chromatique de l'angle critique, cf. paragraphe suivant).

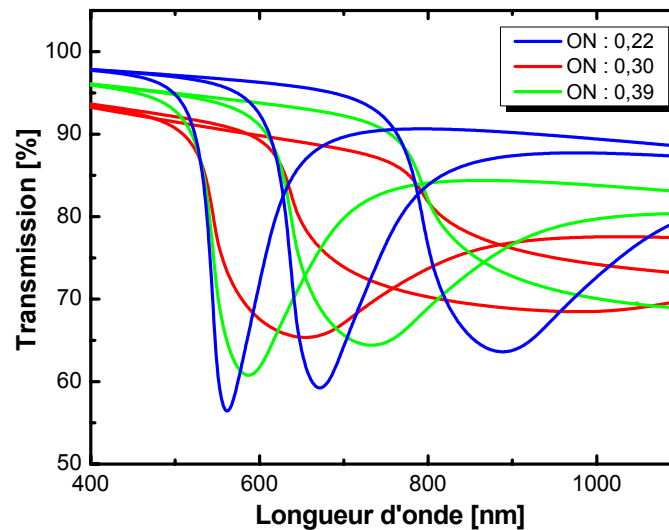


Figure IV.11 : Réponses SPR d'un capteur CFO en fonction de l'ouverture numérique du dispositif fibre-spectromètre.

Nous remarquons que l'ouverture numérique affecte considérablement la largeur des courbes de résonance. Plus l'ouverture numérique est grande, plus la gamme des angles acceptés pour le guidage de la lumière sera grande et plus la largeur de la bande d'absorption sera large, et finalement moins le pointage de λ_{res} sera précis. Il vient donc qu'il sera préférable de prendre une ouverture numérique faible.

Ainsi nous pouvons valider notre choix expérimental d'ON de 0,22 comme utilisé dans le chapitre II. En effet, pour une ON de 0,22, la bande d'absorption présente une LMH inférieure à 100 nm pour intensité de couplage de 44% ($L = 20\text{mm}$, $d_1 = 50\text{nm}$ et $n_s = 1,3542$ de longueur de zone sensible épaisseur du film d'Argent et indice du milieu extérieur).

L'angle critique, est l'angle d'incidence maximale dans la fibre, il est considéré comme l'angle en dessous duquel nous n'avons plus de RIT, donc plus de guidage de l'onde. Cet angle dépend de l'ouverture numérique et de l'indice du cœur (équation IV.33). Si l'on considère que

l'indice du cœur de la fibre est lui-même une fonction de la longueur d'onde, (cf courbe de dispersion de la silice, équation IV.34), l'angle critique l'est aussi. Nous obtenons des valeurs variant entre 1,4198 et 1,4184 pour un intervalle spectral compris entre 500 à 1100 nm pour une ouverture numérique de 0,22. Cette dispersion est reportée sur la figure IV.12.

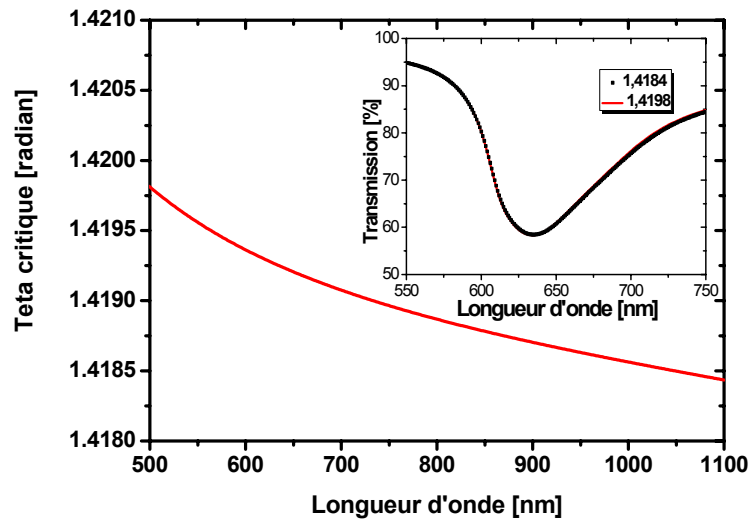


Figure IV.12 : Evolution de l'angle critique de la fibre en fonction de la longueur d'onde. L'encart présente deux courbes SPR calculées pour les valeurs extrêmes de θ_{cr} .

L'encart dans la figure IV.12 nous présente deux courbes de résonance SPR pour les deux valeurs limites de θ_{cr} . Pour une même ouverture numérique, l'effet de la variation de l'angle critique en fonction de la dispersion chromatique de la silice est négligeable. Ainsi dans la suite nous utiliserons une valeur fixée de $\theta_{cr} = 1,4198$ radians pour une ouverture numérique de 0,22.

IV.4.4 — Diamètre du cœur de la fibre optique

Les Figures IV.13, IV.14 et IV.15 présentent l'influence sur les réponses SPR du diamètre du cœur de la fibre optique pour un indice de solution de $n_s = 1,3750$, une épaisseur du film d'argent de 50 nm et pour une longueur de la zone sensible de 20 mm. Nous remarquons que la valeur de l'absorption et la largeur à mi-hauteur (LMH) du pic de résonance diminuent quand le diamètre augmente (Figures IV.13 et IV.15). La figure IV.14 quant à elle montre que le diamètre influe peu sur la position de λ_{res} (variation inférieure à 40 nm de longueur d'onde pour 600 μ m de diamètre). Pour une meilleure précision du capteur, les meilleurs pics seront les moins larges et les plus « profonds ». La variation de la LMH et la profondeur du pic peuvent aider à valider le choix expérimental de diamètre de la fibre et ainsi 400 μ m semble un bon compromis (41% d'absorption pour une LMH d'environ 100 nm). Signalons que le diamètre du cœur intervient uniquement dans le calcul du nombre de réflexions N (équation IV.31) pour une longueur de zone sensible donnée.

Ainsi augmenter le diamètre de la fibre revient à diminuer en moyenne le nombre de réflexions sur la zone sensible qu'un faisceau lumineux sera susceptible de subir.

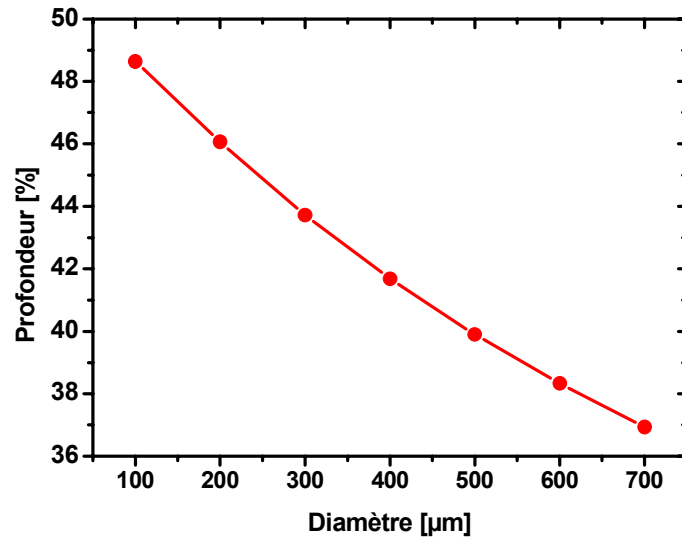


Figure IV.13 : Variation de la « profondeur » ou de l'intensité du pic d'absorption de résonance en fonction du diamètre du cœur de la fibre optique.

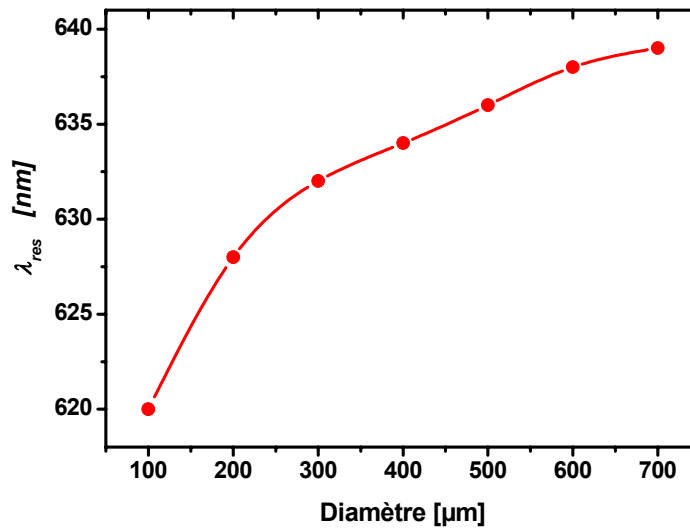


Figure IV.14: Variation de λ_{res} de la bande SPR en fonction du diamètre du cœur de la fibre optique pour un indice du milieu extérieur de 1,3750.

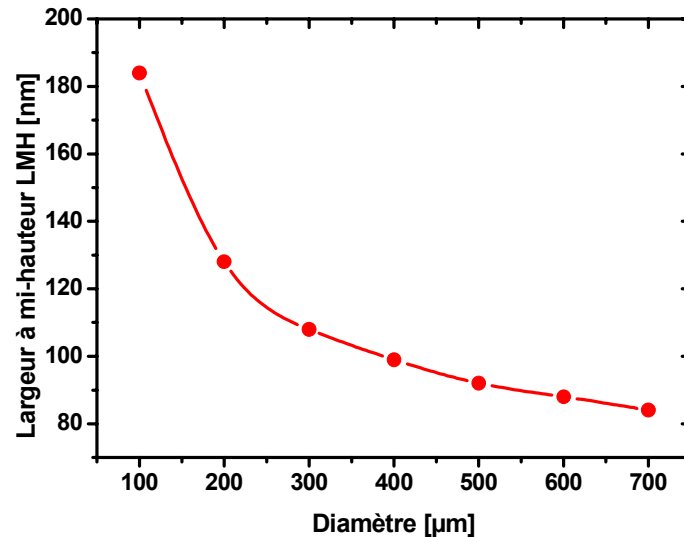


Figure IV.15: Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande SPR en fonction du diamètre du cœur de la fibre optique.

IV.4.5 — Longueur sensible

Les Figures IV.16 et IV.17 montrent l'effet de la longueur de la zone sensible L . Comme pour l'étude précédente sur le diamètre du cœur, la longueur sensible intervient uniquement dans le calcul du nombre de réflexions N (équation IV.31). Pour ce paramètre, plus il sera grand, plus le nombre de réflexions sera grand aussi. Rappelons que pour des raisons de résistance mécanique, cette longueur ne doit pas être trop longue. D'après ces figures, le choix de la longueur optimal est là encore une question de compromis, entre une largeur à mi-hauteur qui augmente avec la longueur sensible et une absorbance qui présente la même tendance.

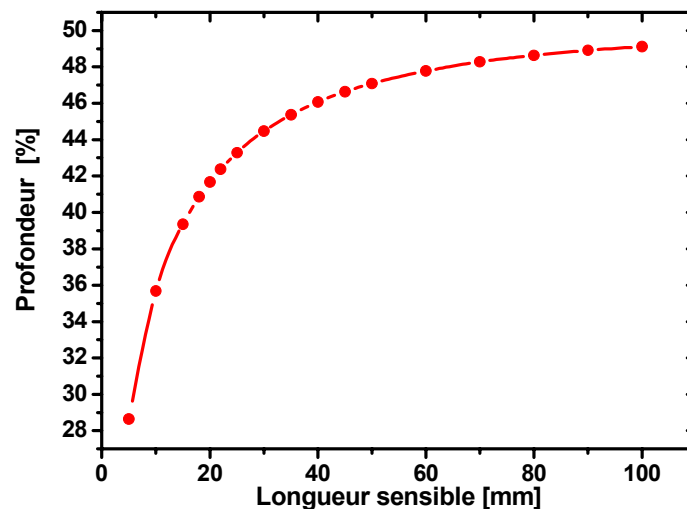


Figure IV.16 : Variation de la « profondeur » du pic de résonance en fonction de la longueur sensible.

Ces courbes nous guident vers un choix de 20 mm pour la longueur sensible. En effet, cette valeur correspond à 41% d'absorption et moins de 100 nm en LMH.

Pour des grandes longueurs de la zone sensible, la largeur LMH est plus grande ce qui implique une perte de précision. D'après l'équation IV.31, il est intéressant de prendre en considération lors du choix de la géométrie un rapport optimal $L/D \sim 50$.

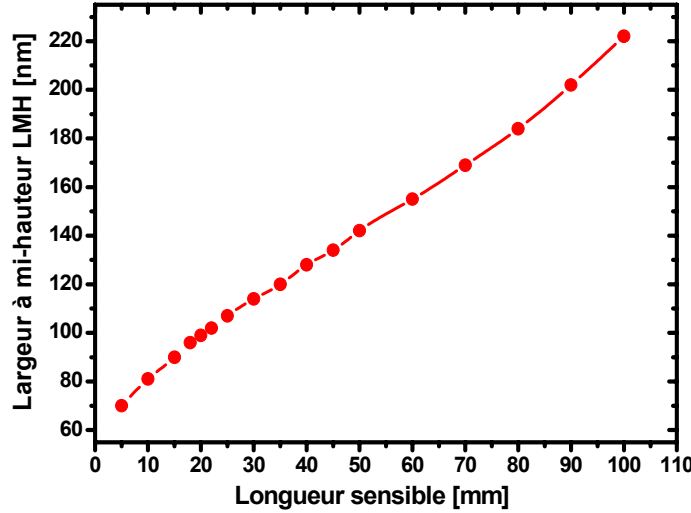


Figure IV.17 : Variation de la largeur à mi-hauteur (LMH) de la bande SPR en fonction de la longueur sensible L .

Après avoir évalué les meilleurs compromis entre longueur sensible, ouverture numérique, diamètre de la fibre et indice de réfraction, nous allons étudier la sensibilité du capteur en terme de longueur d'onde de résonance λ_{res} , profondeur d'absorption ou largeur à mi-hauteur LMH, en fonction de paramètres tels que l'épaisseur de la couche métallique, la nature de cette dernière...

IV.4.6 — Epaisseur de la couche métallique

La figure IV.18 donne des courbes SPR pour différentes épaisseurs de la couche d'argent. Pour commenter ces résultats, revenons sur quelques considérations théoriques en repartant de l'expression de réflectance établie par E. Kretschmann (équation IV.23).

$$R_p = |r_{cms}^p|^2 \approx 1 - \frac{4k_{x0}^i \text{Im}(\Delta k_x)}{(k_x - k_{x0}^r)^2 + (k_{x0}^i)^2} \quad \text{équation IV.36}$$

Cette expression donne la réflectance en fonction de la partie imaginaire $\text{Im}(\Delta k_x)$ de la perturbation Δk_x introduite du fait même de la dimension finie de la couche métallique. Cette partie imaginaire est directement liée à l'épaisseur de la couche métallique ce qui se lit sur l'équation IV.17 et 37 suivante :

$$\Delta k_x = -\frac{\omega}{c} [r_{cm}]_{k_x=k_x^0} \left(\frac{2}{\tilde{\varepsilon}_m - \varepsilon_s} \right) \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_m \varepsilon_s}{\tilde{\varepsilon}_m + \varepsilon_s} \right)^{3/2} \exp[2i(k_{mz} \cdot d_m)] \quad \text{équation IV.37}$$

Ainsi, quand nous changeons l'épaisseur du métal, pour un même indice du milieu extérieur, $\text{Im}(\Delta k_x)$ varie alors que $\text{Im}(k_x^0) = k_{x0}^i$ reste fixe.

Considérons maintenant la conservation d'énergie décrite par $R+T+A=1$ où R , T et A sont respectivement la réflexion, la transmission et l'absorption de la lumière incidente. Dans le cas de la réflexion totale, nous avons $T=0$, et à une épaisseur d_{min} pour laquelle nous avons la résonance plasmons de surface alors $R \sim 0$, et A l'absorption devient égale à l'unité. Ainsi, toute l'énergie est absorbée par le film métallique sous forme de chaleur.

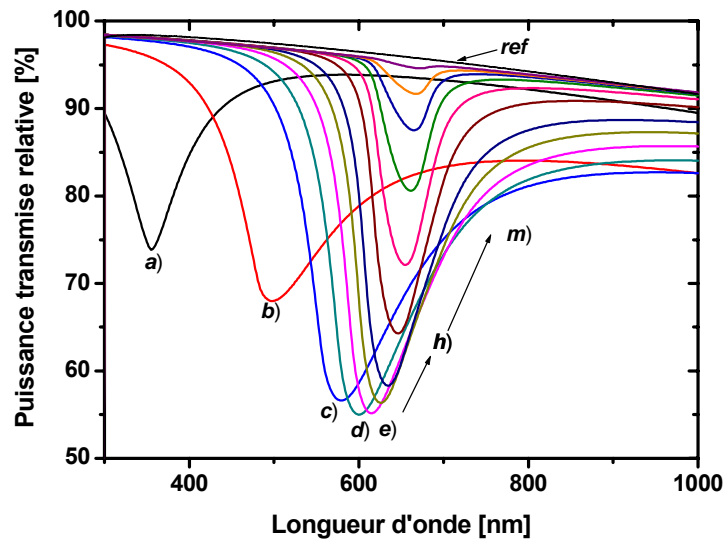


Figure IV.18 Courbes SPR calculées en fonction de l'épaisseur du métal qui augmente dans le sens des flèches: a) 10 nm ; b) 20 nm ; c) 30 nm ; d) 35 nm ; e) 40 nm ; h) 60 nm et m) 120 nm.

Or, quand la lumière traverse la fibre, elle est réfléchi à l'interface cœur/métal et l'onde évanescente générée à l'interface cœur-couche métallique va diminuer exponentiellement en s'éloignant de cette interface (k_{mz} est imaginaire pur). Ainsi, à l'interface métal/solution, cette onde évanescente induit autant qu'elle le peut, une excitation plasmons de surface qui va radier la lumière dans le sens du métal (retrodiffusion). Si l'épaisseur du métal est trop importante, ce champ électromagnétique retrodiffusé va disparaître car $\text{Im}(\Delta k_x)$ va tendre vers zéro, et R va s'approcher de la valeur unité [5].

Par contre, si l'épaisseur est suffisamment faible, le champ retrodiffusé augmente, mais comme il est en opposition de phase avec l'onde incidente, les deux ondes vont interférer et l'on pourra avoir des interférences destructives, ce qui se traduira par la diminution de R . Pour $d = d_{min}$ les deux ondes vont se compenser et R deviendra nulle.

Le champ ainsi « capturé » dans le métal est converti en chaleur. Dans le cas de résonance $R=0$, et l'amortissement ('damping') total vaudra $2 \times \text{Im}(\kappa_x^0)$. Cette valeur détermine la largeur à mi-hauteur de la *lorentzienne*.

En diminuant encore l'épaisseur, $\text{Im}(\Delta\kappa_x)$ augmente et R va regagner la valeur d'unité. Ce même phénomène est observé dans le cas des réseaux ou d'une surface rugueuse [5].

a - Film d'argent

Comme nous l'avons vu au chapitre III, l'épaisseur de la couche métallique est un paramètre crucial pour la réponse du capteur. Nous allons vérifier cette conclusion. Ainsi, sur la figure IV.19 nous montrons l'effet de l'épaisseur de la couche métallique sur la position λ_{res} .

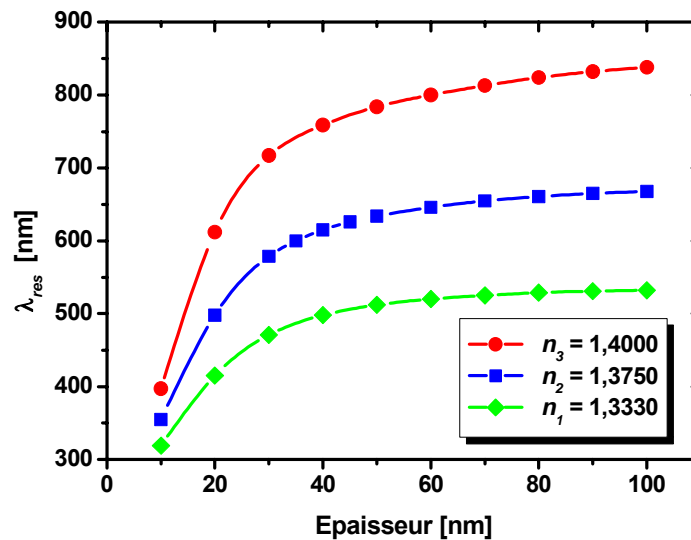


Figure IV.19 : Variation de λ_{res} en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag pour 3 indices différents du milieu extérieur.

Cette longueur d'onde de résonance varie considérablement pour des épaisseurs fines de l'argent (<50nm). En revanche, elle se stabilise en position, mais décroît en intensité, pour des valeurs d'épaisseur supérieures à 50 nm. Nous constatons donc comme attendu par la théorie et mise en évidence par nos expériences que la réponse SPR est très sensible au changement d'épaisseur du métal et tout particulièrement pour des valeurs inférieures à 50 nm. Ce comportement qui est souvent présenté comme un inconvénient, pourra être utilisé comme un avantage pour la mesure d'épaisseur ou de formation de couches sur la surface.

Mais d'un autre côté, la figure IV.20 nous montre que nous ne pourrions pas prendre des couches très épaisses (au-delà de 70 nm) car le pic d'absorption devient très peu intense, l'onde évanescence incidente décroissant exponentiellement dans le métal. Il apparaît donc qu'un bon compromis se situe autour de 50 nm d'épaisseur pour la couche métallique, choix que nous avons

essayé de suivre dans la partie expérimentale, mais qui ne fut pas facile à réaliser compte tenu des possibilités du bâti d'évaporation à notre disposition (cf. Chapitre III).

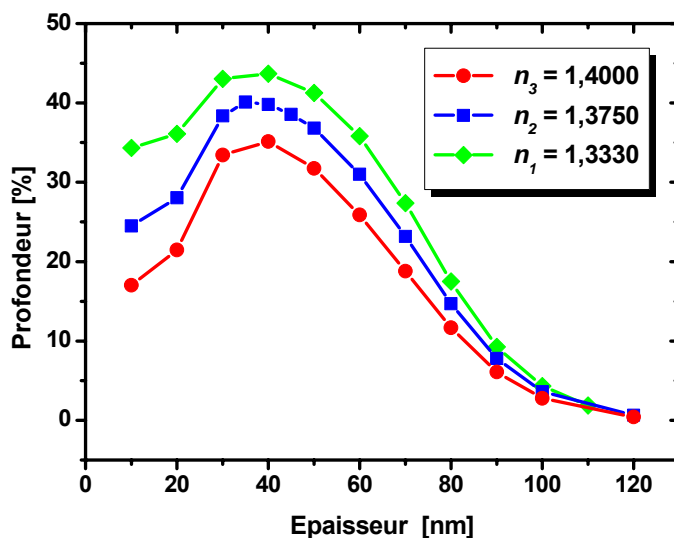


Figure IV.20 : Variation de la « profondeur » du pic de résonance en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag pour 3 indices différents du milieu extérieur.

b - Dépôt d'or

Dans les figures IV.21 et IV.22 nous présentons une étude de l'influence de l'épaisseur d'une couche métallique d'or pour 3 indices différents du milieu extérieur 1,3330 1,3750 et 1,4000.

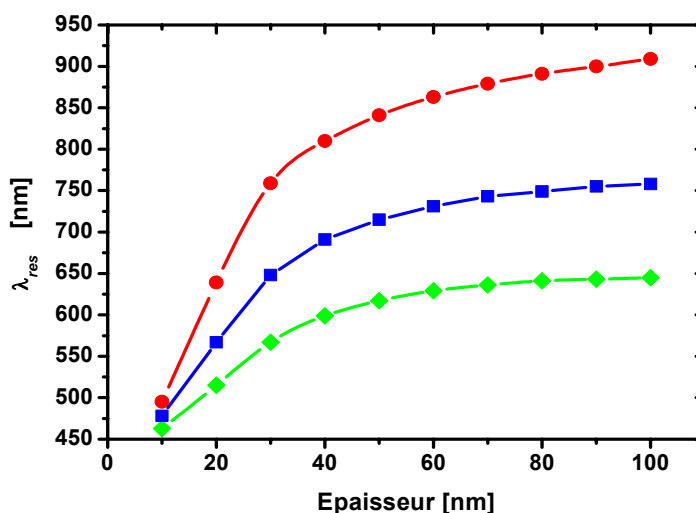


Figure IV.21 : Variation de λ_{res} en fonction de l'épaisseur de la couche d'Au pour 3 indices différents du milieu extérieur de 1,3330 1,3750 et 1,4000 de bas en haut.

Dans la figure IV.21 nous traçons λ_{res} en fonction de l'épaisseur. A l'instar de l'argent, nous remarquons que cette longueur d'onde de résonance augmente considérablement pour des épaisseurs inférieures à 50 nm puis se stabilise en longueur d'onde. Par contre, la figure IV.22 trace l'efficacité de couplage en terme d'intensité du pic d'absorption pour les mêmes indices.

Nous retrouvons là encore les mêmes tendances que pour un dépôt d'argent avec une sensibilité importante aux fines épaisseurs et une absorption optimale pour des épaisseurs proches de 50 nm.

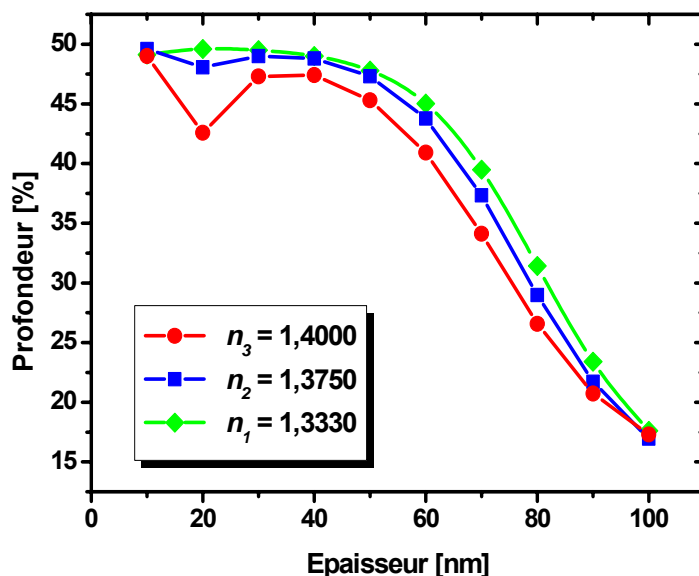


Figure IV.22 : Variation de la « profondeur » du pic de résonance en fonction de l'épaisseur de la couche d'Or pour 3 indices différents du milieu extérieur.

c - Comparaison résultats expérimentaux –simulations numériques

Sur la figure IV.23 nous avons reporté sur le même graphe nos résultats obtenus par simulations numériques (en ligne continue) et ceux obtenus au chapitre III par des mesures expérimentales (points). Cette présentation comparative nous montre le bon accord entre les deux études dans la gamme d'indices choisie de 1,35 à 1,40.

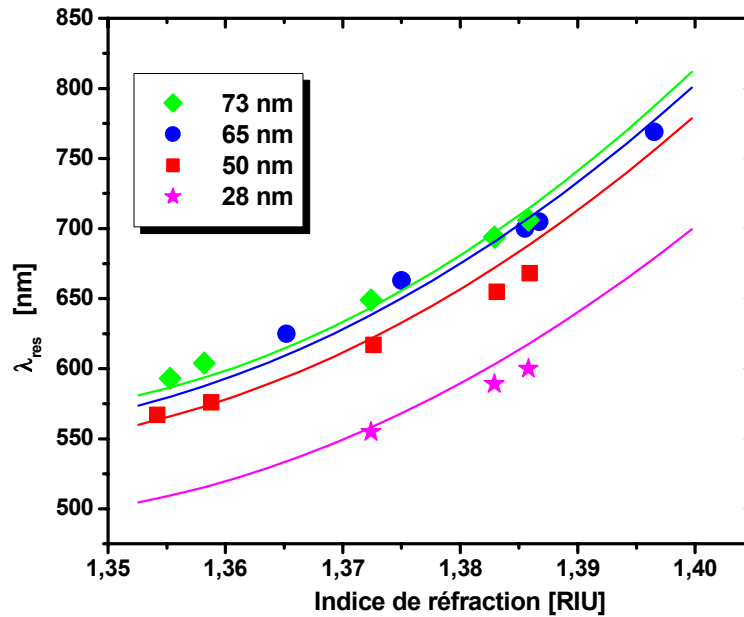


Figure IV.23 : Longueur d'onde de résonance λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction. En ligne continue les résultats numériques pour des épaisseurs de films d'Argent de 28, 50, 65 et 73 nm respectivement. En points les résultats expérimentaux mesurés pour ces mêmes épaisseurs.

IV.4.7 — Nature du métal

La nature du métal joue ainsi un rôle important, comme la figure IV.24 le prouve. Sur cette figure, nous avons reporté deux séries de mesures numériques pour l'or et l'argent. Nous remarquons que les pics de l'argent sont plus fins ce qui est dû à une partie imaginaire de la fonction diélectrique plus petite avec un rapport $|\epsilon_r/\epsilon_i|$ plus grand ($|\epsilon_r/\epsilon_i| = 25,9$ à 650 nm). On peut donc confirmer que l'or conduira à une moins bonne précision de mesure qu'un capteur métallisé à l'argent.

Nous remarquons aussi que pour un même indice n_s , la longueur de résonance d'un film d'argent est inférieure à la longueur de résonance d'un film d'Or de même épaisseur. Ce résultat, que nous avons montré expérimentalement au chapitre précédent, nous apparaît important pour l'ajustement des gammes d'indices des capteurs.

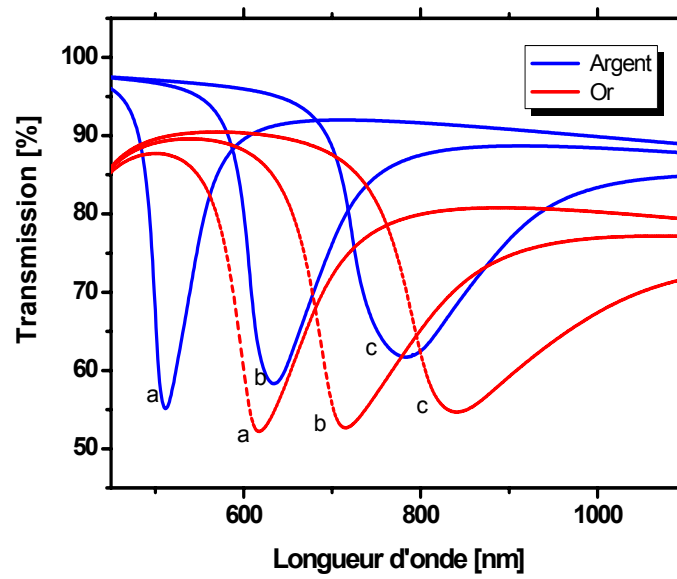


Figure IV.24 : Réponse des capteurs métallisés à l'Ag (lignes continues) et à l'or (lignes discontinues) pour 3 indices différents du milieu extérieur : a) 1,3330 ; b) 1,3750 et c) 1,4000.

IV.4.8 — Sensibilité théorique

Les résultats de la figure IV.25 présentent la position de λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction pour quatre CFO métallisés à l'argent avec des épaisseurs désignées sur le graphe de 28, 50, 73, et 90 nm respectivement. Cette présentation nous permet d'estimer la sensibilité du capteur selon la définition que nous avons donnée au chapitre III.

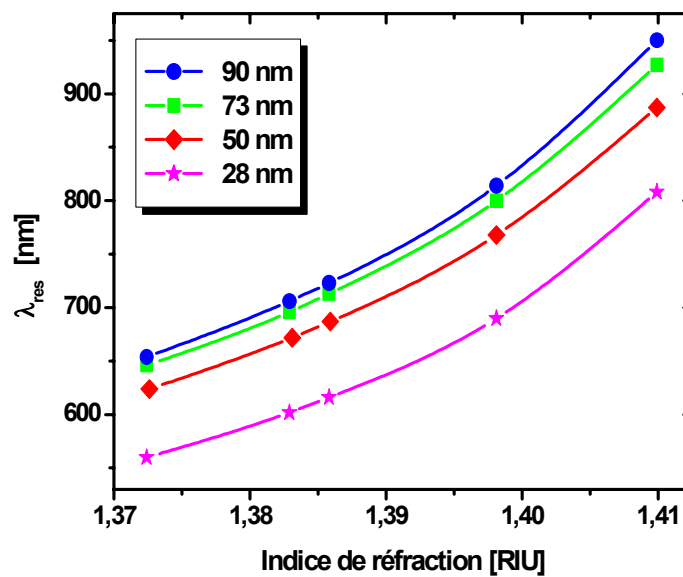


Figure IV.25 : Variation λ_{res} en fonction de l'indice du milieu extérieur pour des épaisseurs de 28, 50, 73 et 90 nm.

En effet, les figures IV.26 et IV.27 font apparaître les performances des capteurs exprimées en terme de sensibilité. A partir de la figure IV.25 où nous avons tracé λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction, nous avons alors pu calculer la dérivée exprimant la sensibilité, soit en fonction de l'indice de réfraction S_n en nm/RIU, soit en fonction de la longueur d'onde S_λ en RIU/nm. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la sensibilité du capteur augmente avec l'indice de réfraction mesuré. Mais en contrepartie, rappelons que plus cet indice est élevé, plus les bandes SPR sont larges et moins le pointage de λ_{res} est précis. Ainsi, la meilleure résolution est obtenue pour un compromis entre sensibilité et fiabilité du pointage de λ_{res} .

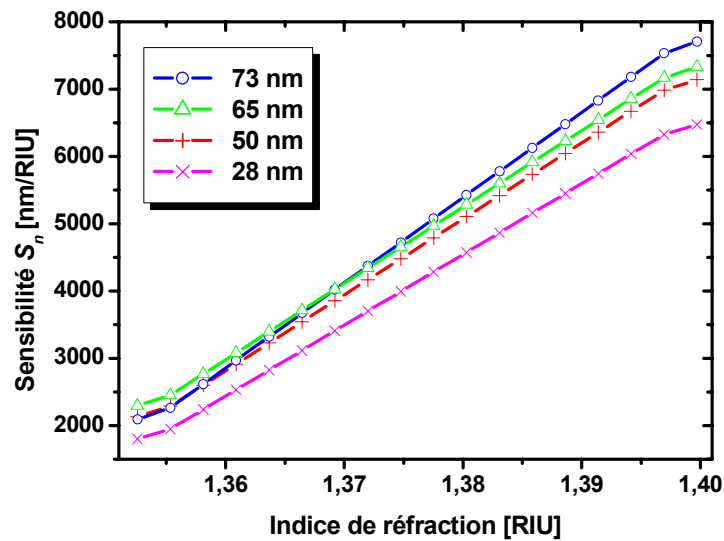


Figure IV.26 : Sensibilité S_n du capteur métallisé à l'argent, en fonction des indices de réfraction de la solution et pour des épaisseurs du film de 28, 50 60 et 73 nm.

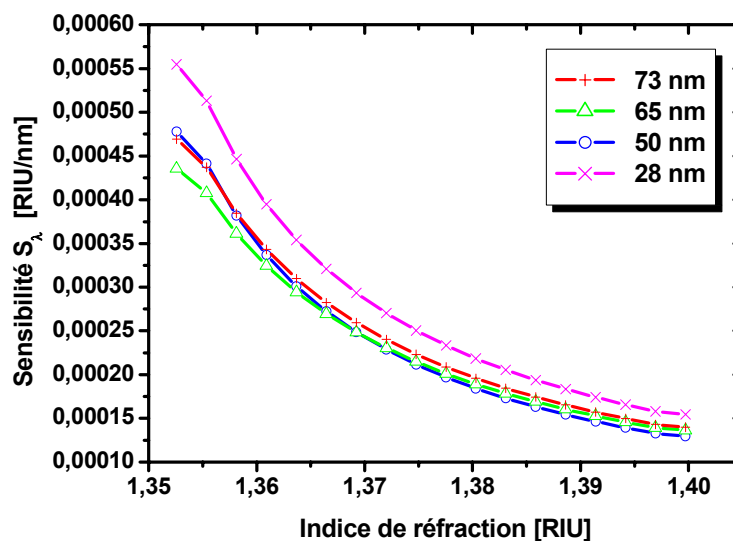


Figure IV.27 : Sensibilité S_λ du capteur métallisé à l'argent, en fonction des indices de réfraction de la solution et pour des épaisseurs du film de 28, 50 60 et 73 nm.

Dans le tableau IV.2, nous comparons les sensibilités S_λ obtenues par nos mesures expérimentales au chapitre III et celles calculées à partir de nos simulations numériques. Ce tableau met en évidence le bon accord obtenu ce qui valide une fois de plus l'approche retenue pour la modélisation. Rappelons que la résolution ou la précision dépend non seulement de la sensibilité du capteur mais aussi de la qualité des équipements expérimentaux utilisés pour la mesure. Il va de soi que seule la sensibilité, valeur intrinsèque du capteur, peut être calculée par simulation.

Tableau IV.2 : Sensibilités S_λ expérimentales et théoriques pour des fibres capteurs recouvertes d'argent.

Indice n_s	S_λ (RIU/nm)	
	Simulations numériques	Valeurs expérimentales
~1,36	3.2×10^{-4}	3.4×10^{-4}
~1,38	2.0×10^{-4}	2.3×10^{-4}
~1,40	1.3×10^{-4}	1.7×10^{-4}

IV.5 – DETECTION DE MOLECULES ABSORBANTES

Dans la section précédente, nous avons défini l'indice de réfraction du milieu extérieur « analyte » comme une constante diélectrique n_s . Nous allons maintenant prendre en compte la dispersion ainsi que l'absorption induites dans le milieu caractérisé par cet indice de réfraction. Nous présenterons, dans un premier temps, le modèle classique électronique dérivé du calcul de la polarisation électronique. Nous pourrions ainsi discuter de l'absorption dont nous n'avons pas tenu compte dans les expériences et simulations précédentes. Ensuite, nous nous intéressons à l'effet SPR d'une solution absorbante. Signalons que tout récemment, des études ont porté sur cet aspect, notamment en simulant numériquement de tels systèmes [2,18,19].

IV.5.1 – Constante diélectrique et polarisabilité

La présence d'un champ électrique dans un milieu isotrope entraîne le déplacement par rapport à leur position d'équilibre des charges positives et négatives de chaque atome ou molécules. Dans la plupart des matériaux diélectriques, cette séparation de charge sera directement proportionnelle au champ électrique appliqué. Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{p} = \sigma \vec{E}$$

équation IV.38

avec $\bar{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité que nous prendrons constant (milieu isotrope). La constante diélectrique du milieu sera alors donnée par l'équation suivante, où N représente la densité de dipôles induits dans le matériau :

$$\vec{P} = N\vec{p} = N\sigma\vec{E} \quad \text{équation IV.39}$$

En tenant compte de l'équation constitutive :

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{P} \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{N\sigma}{\varepsilon_0} \right) \quad \text{équation IV.40}$$

et comme, dans notre cas on suppose le milieu non magnétique (i.e. $\mu = \mu_0$), l'indice de réfraction sera donné par l'équation IV.41 :

$$n^2 = 1 + \frac{N\sigma}{\varepsilon_0} \quad \text{équation IV.41}$$

Dans le modèle classique de l'électron soumis à un champ électrique $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, et dans l'hypothèse que ce champ soit uniforme pour chaque atome ou molécule polarisable du matériau, l'équation de mouvement de l'électron s'écrit selon l'équation IV.42 :

$$m \frac{d^2}{dt^2} \vec{u} + m\gamma \frac{d}{dt} \vec{u} + m\omega_0^2 \vec{u} = -e\vec{E} \quad \text{équation IV.42}$$

où \vec{u} est la position relative de l'électron par rapport à son atome, m sa masse et $-e$ sa charge. Le paramètre ω_0 est la fréquence de résonance, et γ le coefficient d'amortissement. La solution stationnaire de cette équation différentielle conduit à :

$$\vec{u} = \frac{-e\vec{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} e^{-i\omega t} \quad \text{équation IV.43}$$

Dans le cas de solutions absorbantes, $\vec{p} = -e \cdot \vec{u}$ permet de déterminer la polarisabilité et, en accord avec les équations IV.40 et 41, il vient :

$$\tilde{n}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad \text{équation IV.44}$$

Si le réseau dans lequel les électrons se déplacent présente une constante diélectrique différente de 1, alors il est courant d'écrire l'équation précédente sous la forme :

$$\tilde{n}_s^2 = (n_s + ik_s)^2 = \tilde{\varepsilon}_s = \varepsilon_s^\infty + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)} \quad \text{équation IV.45}$$

Dans le cas classique de l'électron, nous n'avons considéré qu'une seule résonance ω_0 , qui est une simplification évidente de la nature réelle des matériaux. En fait, il faudrait considérer plusieurs fréquences de résonance pour chaque atome ou molécule polarisable. Dans ces conditions, il faut alors modifier l'équation de dispersion (équation IV.45) afin de tenir compte de plusieurs fréquences de résonance associées à plusieurs types d'oscillateurs vibrant

indépendamment. On pose alors f_j la fraction des oscillateurs qui oscillent à la pulsation ω_{0j} et qui ont un facteur d'amortissement γ_j . L'équation IV.45 de vient :

$$\tilde{n}_s^2 = \varepsilon_s^\infty + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \quad \text{équation IV.46}$$

La quantité f_j est connue comme la « force » de l'oscillateur et elle est une grandeur sans dimension. Sa détermination théorique nécessite l'utilisation de la mécanique quantique alors qu'expérimentalement, elle est liée à la mesure du coefficient d'extinction molaire que nous définirons dans la suite. Dans ce travail, f_j sera considérée égale à l'unité, c'est à dire, nous ferons l'hypothèse d'un seul type d'oscillateur. Travaillant en solution diluée, nous poserons aussi $N = 10^3 N_A [C]$ avec $[C]$ la concentration molaire des oscillateurs absorbants, N_A le nombre d'Avogadro.

Il vient alors les expressions de l'indice de réfraction n_s et du coefficient d'absorption k_s suivantes :

$$n_s = \sqrt{\varepsilon_s^\infty} \left[1 + [C] \times \frac{e^2 N_A f \times 10^3}{2m\varepsilon_0 \varepsilon_s^\infty} \left\{ \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \right\} \right] \quad \text{équation IV.47}$$

$$k_s = [C] \times \frac{e^2 N_A f \times 10^3}{2m\varepsilon_0 \sqrt{\varepsilon_s^\infty}} \left\{ \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \right\} \quad \text{équation IV.48}$$

La figure IV.28 représente ces deux fonctions. Les valeurs numériques utilisées pour le calcul sont données dans le tableau IV.3 où λ_{\max} représente la longueur d'onde du maximum d'absorption, et $\Delta\lambda_{\max}$ la largeur à mi-hauteur du spectre d'absorption de la solution absorbante.

Tableau IV.3 : Données relatives au calcul des parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique du milieu absorbant.

$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$[C] = 0,02 \text{ mol} / L$
$e = 1,602 \times 10^{-19} C$	$\lambda_{\max} = 2\pi c / \omega_0 = 600 \text{ nm}$
$m = 9,109 \times 10^{-31} kg$	$\gamma = \Delta\omega_0 = 2\pi c \left(\Delta\lambda_{\max} / (\lambda_{\max})^2 \right)$
$f = 1$	$\Delta\lambda_{\max} = 50 \text{ nm}$
$\varepsilon_0 = 1 / (\mu_0 c^2) = (4\pi 10^7 \cdot c^2)^{-1} = 8,854 \times 10^{-12} F / m$	$\sqrt{\varepsilon_s^\infty} = n_s^\infty = 1,5$

L'examen des expressions de l'indice de réfraction n_s et du coefficient d'absorption k_s montre leur dépendance avec la pulsation (ou avec la longueur d'onde). L'indice de réfraction n_s varie

faiblement avec ω . Par contre k_s subit une évolution très importante autour de la pulsation de résonance comme le montre la figure IV.28.

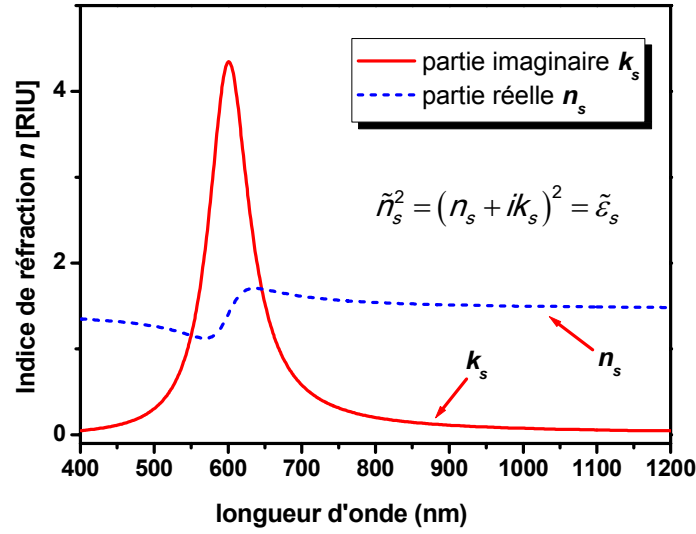


Figure IV.28 : Constante diélectrique d'une molécule absorbante calculée à l'aide des paramètres donnés dans le tableau IV.3.

Rappelons que k_s est directement lié au coefficient d'extinction molaire. En effet, l'onde se propageant dans le milieu de constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$ pourra s'écrire selon l'équation IV.49

$$E = E_0 \exp[-i(\omega t - Kz)] = E_0 \exp\left[-i\omega\left(t - \frac{\tilde{n}_s}{c}z\right)\right] \quad \text{équation IV.49}$$

$$\Rightarrow E = E_0 \exp\left[-i\left(\omega t - \frac{2\pi n_s}{\lambda}z\right)\right] \times \exp\left[-\frac{2\pi k_s}{\lambda}z\right] \quad \text{équation IV.50}$$

Ainsi nous notons que la partie imaginaire de l'indice de réfraction conduit à une atténuation de l'onde électromagnétique dans la direction de propagation.

$$I(\omega, z) = |E|^2 = I_0(\omega, z) \exp\left[-\frac{4\pi k_s}{\lambda}z\right] \quad \text{équation IV.51}$$

Le coefficient d'atténuation α se définit à partir de l'intensité lumineuse et non du champ électrique. Il vient donc :

$$I(\omega, z) = |E|^2 = I_0(\omega, z) \exp\left[-\frac{4\pi k_s}{\lambda}z\right] \quad \text{équation IV.52}$$

avec

$$\alpha = \frac{4\pi k_s}{\lambda} \quad \text{équation IV.53}$$

Ces équations nous serviront aux simulations suivantes faites pour une solution polymère ; mais avant, regardons les résultats expérimentaux.

IV.5.2 — Résultats expérimentaux sur une solution de polymère

Sur la figure IV.29 nous présentons des mesures d'absorption optique d'une solution aqueuse de polymère. Ce polymère présente une bande d'absorption assez fine autour de 615 nm avec une largeur à mi-hauteur d'environ 120 nm. Nous retrouvons relativement bien sur cet échantillon la forme *Lorentzienne* de la bande d'absorption ($\sim k_s$) telle que nous l'avons décrit précédemment.

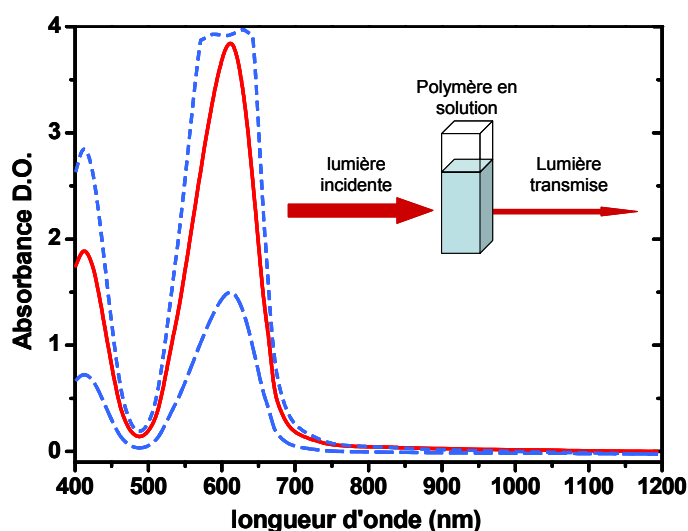


Figure IV.29 : Absorption optique d'une solution aqueuse d'un polymère absorbant autour de 615 nm. Les courbes représentent différentes concentrations. (Cellule de 10 mm d'épaisseur). Le spectre du solvant (qui est de l'eau pure), ne présente aucune absorption dans cette gamme de longueurs d'onde.

A partir de ces solutions, nous avons alors réalisé des mesures SPR à travers une fibre optique métallisée à l'argent en fonction de la concentration de ce polymère. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure IV.30 pour une série de mesures allant de l'eau pure (1,33 RIU) à la solution relativement concentrée en polymère ($\sim 1,34$ RIU). La partie réelle de l'indice de ces solutions absorbantes a été vérifiée à l'aide du réfractomètre d'Abbé (comme décrit au chapitre II).

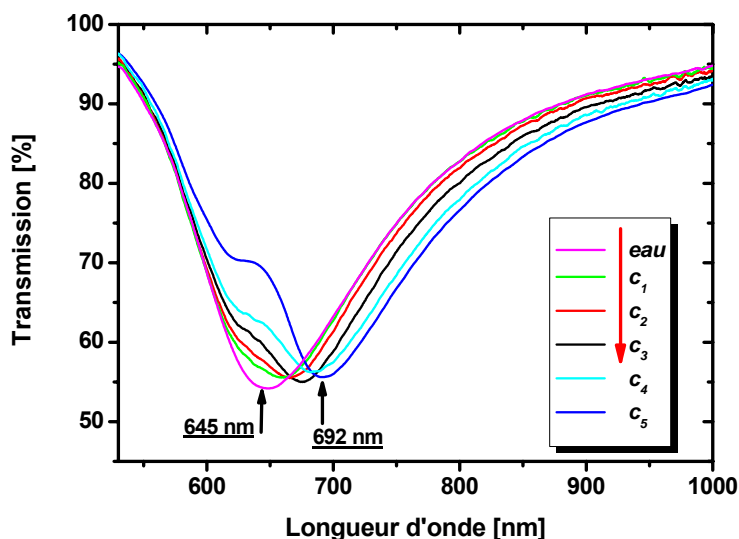


Figure IV.30 : Réponses SPR du capteur mesurées pour des concentrations croissantes en polymère.

A mesure que la concentration en polymère augmente, nous observons le déplacement du pic principal pointé à 645 nm vers les faibles énergies (692 nm) et l'apparition d'un épaulement autour de 635 nm. Le déplacement du pic principal augmente avec la concentration. Le déplacement de ce pic est largement supérieur au déplacement calculé pour une variation d'indice de 1,33 à 1,34 RIU. Il permet donc le suivi de la concentration d'espèce absorbante, ce qui s'avère intéressant pour des applications quantitatives – un des objectifs de cette thèse. L'interprétation de ces spectres expérimentaux n'est pas évidente, nous nous sommes intéressés à simuler ces réponses spectrales et investiguer l'effet de différents paramètres.

IV.5.3 — Simulation numérique SPR d'une solution absorbante

Les paramètres utilisés pour l'analyse numérique sont donnés dans le tableau IV.4. La figure IV.31 présente les réponses SPR du capteur en fonction de la concentration de la solution absorbante.

Tableau IV.4 : Valeurs numériques des nouveaux paramètres utilisés dans la modélisation.

Métal : Argent $L_{\text{sens}} = 20 \text{ nm}$ $f = 1$ $\lambda_{\text{max}} = 2\pi c / \omega_0 = 600 \text{ nm}$ $\Delta\lambda_{\text{max}} = 50 \text{ nm}$	Epaisseur : 50 nm O.N. : 0,22 $\sqrt{\varepsilon_s^\infty} = n_s^\infty = 1,34$ $\gamma = \Delta\omega_0 = 2\pi c \left(\Delta\lambda_{\text{max}} / (\lambda_{\text{max}})^2 \right)$
---	--

Nous remarquons, identiquement aux résultats expérimentaux de la figure IV.30, que la bande principale s'élargit pour donner naissance à deux pics dont celui à plus faible énergie apparaît et s'accroît à mesure que la concentration augmente.

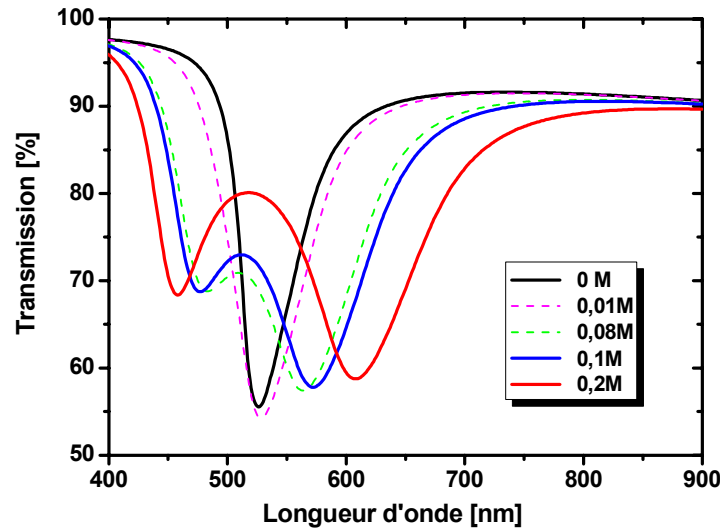


Figure IV.31 : Réponse SPR calculé pour des solutions absorbantes de concentrations différentes de 0 à 0,2 M. et pour $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$ et $n_s^\infty = 1,34$.

Dans le cas de solutions absorbantes, nous pouvons combiner le décalage de la longueur d'onde de résonance due à la partie réelle de l'indice de réfraction au changement de transmission due à la partie additionnelle absorbante. Cette combinaison pourrait offrir une meilleure sensibilité au capteur, mais il faut aussi noter que les courbes de résonance de solutions absorbantes sont plus larges [18].

Nous pouvons remarquer que beaucoup de paramètres affectent la constante diélectrique et par suite la réponse du capteur. En particulier la Figure IV.32 montre la réponse du capteur pour des valeurs différentes de la constante diélectriques à l'infini n_s^∞ .

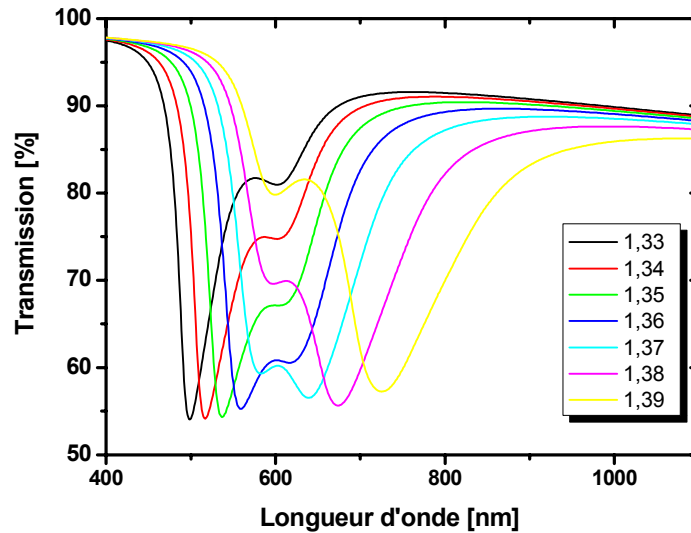


Figure IV.32 : Réponse SPR du capteur calculée pour des solutions absorbantes ; les courbes sont présentées pour des valeurs différentes de n_s^∞ de 1,33 à 1,39.

Nous remarquons que n_s^∞ influe considérablement sur la position des deux pics et sur leur intensité. Cependant, pour une variation proche de 1,33 (typiquement $< 1,35$), la transmission présente un pic principal de même intensité qui se déplace vers le rouge de ~ 50 nm. En revanche, le second pic se creuse d'avantage et se déplace très peu en augmentant n_s^∞ .

Un autre paramètre joue aussi considérablement sur la partie absorbante. Il s'agit de la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale, présentée figure IV.33. Dans cette série de réponses, la valeur de n_s^∞ est fixée à $n_s^\infty = 1,34$.

Nous remarquons que le premier pic est identique et ce qui change fortement est la position du deuxième pic qui s'éloigne dans le rouge quand l'absorption maximale correspond à des longueurs d'onde qui augmentent.

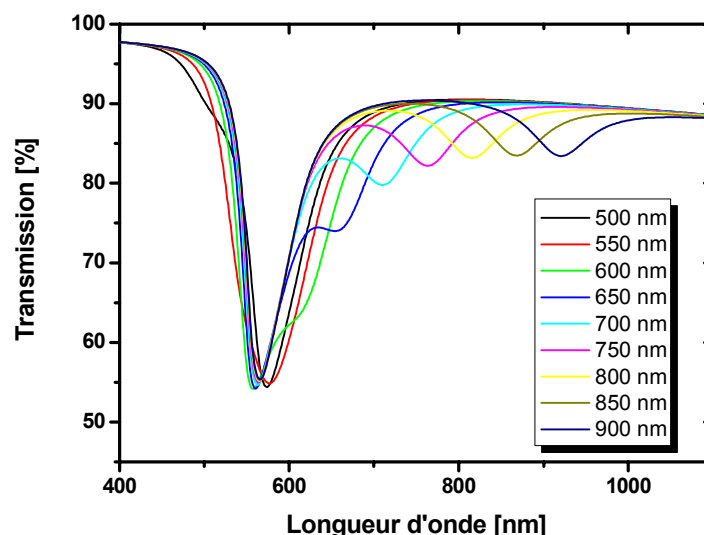


Figure IV.33 : La réponse du capteur pour des solutions absorbantes pour des différentes valeurs de λ_{max} de 500 à 900 nm.

En analysant la figure IV.33 nous en déduisons l'intérêt de travailler avec des longueurs d'onde de résonance pour lesquelles le second pic est bien séparé. Ainsi, la réponse du capteur peut être facilement lisible. A l'opposé, les deux pics sont presque confondus et leur déconvolution est très difficile. Nous pourrions déplacer ces longueurs d'onde de résonance, comme nous avons vu précédemment dans ce manuscrit, en variant des paramètres tels l'épaisseur du métal sa nature ainsi les caractéristiques de la fibre optique.

IV.6 – DETECTION DE COUCHES ORGANIQUES ADSORBEES EN SURFACE DU CAPTEUR

Comme nous l'avons déjà évoqué dès l'Introduction (chapitre I), la détection par le procédé de résonance plasmon de surface (SPR) est non spécifique – ce qui veut dire qu'il est impossible de distinguer des espèces chimiques en tant que telles. Par ce procédé, et sans modification de surface, nous pouvons uniquement déterminer, par la mesure de la variation d'indice de réfraction, des variations de concentration de systèmes simples [20]. Pour y remédier et rendre le capteur sélectif, on introduit, par greffage sur la surface sensible d'or ou d'argent, des molécules ou des fonctions chimiques qui auront la particularité de réagir uniquement avec la molécule cible que l'on cherche à doser.

L'approche consiste alors à choisir des couples de molécules réagissant exclusivement entre elles, l'une étant greffée chimiquement ou physiquement sur le métal, et constituant la couche dite de récepteurs ou « ligands », et l'autre étant située dans l'environnement à analyser, c'est à dire l'analyte. A titre d'exemple de couples ligands–analytes nous pouvons citer les anticorps–antigènes, l'ADN–protéine (biotine–avidine, streptavidine), les enzymes. L'adsorption de l'analyte sur

la surface (généralement assimilée par les biochimiste à une détection de masse) par association ou dissociation des complexes va alors générer une couche organique d'épaisseur variable dont l'indice de réfraction sera différent du liquide porteur (généralement de l'eau), ce qui va se traduire par une modification de la résonance plasmons [21-23].

Nous proposons dans la suite de ce chapitre deux études liées sur cette problématique.

(i) Nous montrerons comment l'indice de la couche organique créée à la surface du capteur influence la position de la résonance plasmons de surface. (ii) Nous compléterons la modélisation en tenant compte d'une cinétique de réaction d'association et de dissociation à la surface. Cette seconde étude donnera le double aspect qualitatif et quantitatif de la détection. En effet, la mesure quantitative sera basée sur la variation de l'indice de réfraction à l'interface quand l'analyte se fixe sur les récepteurs. La longueur d'onde de résonance va alors dépendre fortement de l'indice de réfraction de cette couche adsorbée. Les résultats de simulations présentées dans ce travail montrent que la longueur d'onde de résonance est directement liée à la concentration des molécules d'analyte dans la solution et des vitesses d'association et de dissociation de l'analyte à la surface. De plus, des mesures en temps réel rendent ainsi accessibles par la mesure SPR des constantes cinétiques des interactions mises en jeu.

IV.6.1 — Greffage d'une couche organique : étude stationnaire

Pour cette étude numérique, nous avons pris en compte un modèle dit à 4 « couches » soit respectivement, le cœur de la fibre optique n_c , le métal (Argent) $\sqrt{\varepsilon_m}$, la couche organique n_{co} et enfin la solution contenant l'analyte n_s . L'évolution au cours du temps de la couche organique (adsorption ou désorption, fixation ou re-largage dans quelques cas, épaisseur) change son indice, ce qui conduit au changement de la longueur d'onde de résonance. Cette évolution en fonction du temps sera l'objet de sous-chapitre suivant.

En ajoutant une quatrième couche dans notre modèle, notre capteur va passer d'un simple outil de mesure de concentration en un outil plus sophistiqué de détection des molécules en solution liquide.

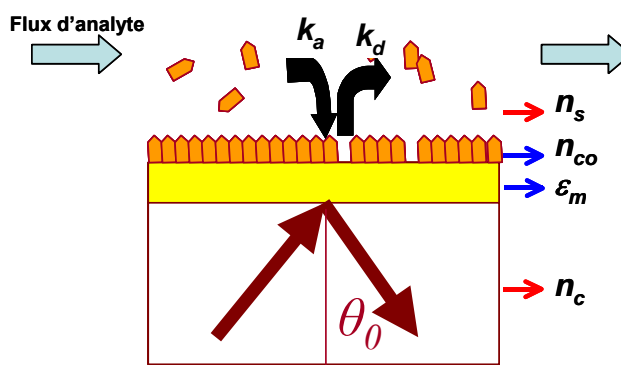


Figure IV.34 : Schéma de principe du capteur SPR avec greffage de l'analyte sur la surface sensible.

Dans cette partie, nous étudions par une approche numérique l'adhésion physique ou chimique d'une couche organique transparente (coefficient d'absorption ~ 0) d'indice de réfraction compris entre 1,36 et 1,50 RIU. Cette couche tient compte de l'auto-assemblage de thiols (récepteurs) effectué sur la couche métallique sensible. Rappelons que ce greffage a été décrit au chapitre II et que les résultats expérimentaux SPR mesurés et présentés au chapitre III ont mis en évidence des décalages vers les grandes longueurs d'onde plus ou moins importants selon le dérivé thiolé (de quelques nanomètres pour les alcanethiols à quelques dizaines de nanomètres pour la cystéamine).

Pour réaliser cette étude, nous avons pris en compte dans la modélisation d'une couche supplémentaire d'épaisseur d . Cette épaisseur de la couche organique non absorbante a été estimée entre 0 et 15 nm. Une simple couche de récepteurs (thiols, biotine) ne dépassant généralement pas 2 nm avec un indice de réfraction compris entre 1,45 et 1,50 RIU [12].

Sur la figure IV.35 nous avons tracé la position de la longueur d'onde de résonance λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction de la couche adsorbée, pour différentes épaisseurs de cette même couche. On note que le décalage augmente linéairement avec la variation d'indice et aussi avec la variation d'épaisseur de la couche organique.

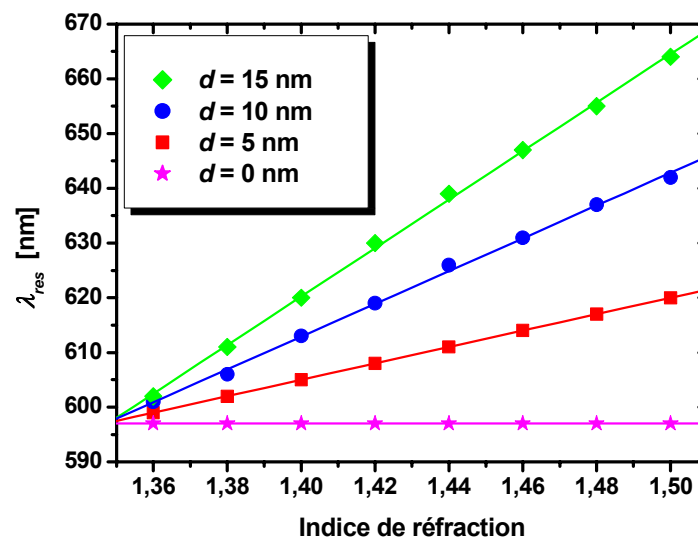


Figure IV.35 : La réponse du capteur pour des solutions absorbantes d'indices compris entre 1,36 et 1,5 et pour des différentes valeurs de l'épaisseur de la couche déposée de 0 à 15 nm.

Le calcul de la sensibilité pour un tel capteur à fibre optique peut alors être effectué en terme de masse adsorbée. En effet, notre capteur présente une surface active cylindrique de longueur sensible L et de diamètre D de 400 μm . Un calcul simple donne comme volume de matière adsorbée V_s :

$$V_s(d) \approx \frac{\pi}{2} D \cdot L \cdot d$$

équation IV.54

Si l'on considère une densité de 1,2 pour la couche adsorbée, il vient la relation suivante qui lie masse en nanogramme et l'épaisseur adsorbée en nanomètres :

$$M(ng) \approx \frac{\pi}{2} D \cdot L \cdot d \cdot \rho \approx 15 \times d(nm) \quad \text{équation IV.55}$$

La sensibilité en fonction de la masse et pour un indice de réfraction de 1,50 RIU peut alors être estimée selon la définition donnée au chapitre III, à savoir :

$$S_\lambda [ng / nm] \approx \frac{\Delta M}{\Delta \lambda_{res}} = 3,36 ng / nm \quad \text{équation IV.56}$$

Soit encore la sensibilité entre épaisseur en nanomètres et variation de longueur d'onde de résonance :

$$S_\lambda [nm / nm] \approx \frac{\Delta d}{\Delta \lambda_{res}} = 0,224 nm / nm \quad \text{équation IV.57}$$

Au chapitre III, nous avons vu l'importance de la largeur de la bande de résonance pour la détermination de la limite de détection. En effet, plus cette bande sera fine, plus il sera possible de pointer son maximum avec précision et ainsi d'augmenter la précision du capteur. Nous traçons figure IV.36 la largeur à mi-hauteur de la bande de résonance en fonction de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche organique greffée. Nous pouvons noter un élargissement pouvant atteindre ici 12 nm avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche adsorbée. Cet élargissement reste néanmoins raisonnable et ne compromet pas significativement la précision du capteur.

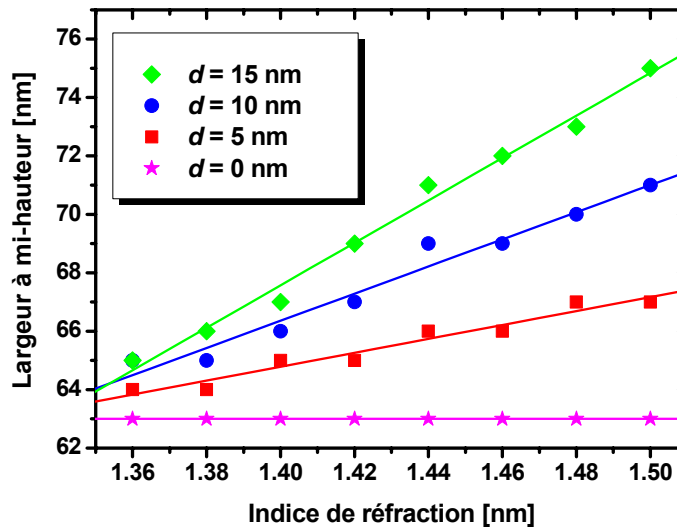


Figure IV.36 : Largeur à mi-hauteur de la bande SPR en fonction de son indice de réfraction pour différentes épaisseurs de la couche adsorbée entre 0 et 15 nm.

Enfin, nous présentons figure IV.37 l'influence du fluide « porteur ». Comme nous l'avons signalé précédemment, l'analyte à détecter est dilué dans un solvant, généralement de l'eau d'indice de réfraction $n_s = 1,3330$. Nous constatons que la nature de ce solvant pour des indices compris entre 1,3330 et 1,4000 modifie la position de λ_{res} . Ce résultat ne doit pas nous étonner car, comme nous l'avons calculé au chapitre I de cette thèse, la profondeur de pénétration du champ évanescent des plasmons de surface dans un diélectrique est largement supérieure à 15 nm. La solution située au-delà de la couche organique déposée influencera donc la réponse du capteur.

$$z = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon_{mr}| + \varepsilon_c}{\varepsilon_c^2} \right)^{1/2} \approx 320 \text{ nm} \quad \text{équation IV.58}$$

Par contre, et c'est cela le résultat très important, la figure IV.37 met en évidence que l'indice n_s de cette solution n'affectera pas (ou peu) la sensibilité du capteur.

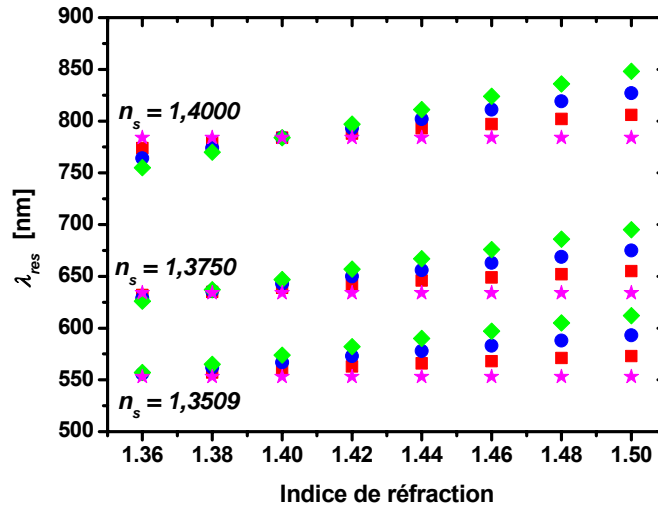


Figure IV.37 : Longueur d'onde λ_{res} en fonction de l'indice de réfraction de la couche organique greffée pour différentes valeurs de l'indice de la solution n_s (1,3509 ; 1,3750 ; 1,4000).

IV.6.2 — Greffage d'une couche organique : étude transitoire

Dans cette étude, nous avons simulé la réponse SPR en fonction du temps (cinétique) de la formation de la couche organique. La formation de cette couche commence lors de la mise en contact de la zone sensible avec l'analyte. Cette couche sera formée en tenant compte des vitesses d'association k_a et de dissociation k_d du couple ligand-analyte.

Nous avons choisi pour nos simulations une solution aqueuse comme porteuse ($n_s = 1,3330$). Ce choix se justifie car la plupart des études en biologie et pour l'environnement sont effectuées dans des milieux aqueux.

L'indice de réfraction n_{co} de la couche organique en fonction du temps t a été calculée à l'aide d'une simple loi des mélanges. Cet indice est exprimé par l'équation suivante :

$$n_{co}(t) = \sqrt{\varepsilon_{co}(t)} = \sqrt{F(t) \cdot \varepsilon_{co} + (1 - F(t)) \cdot \varepsilon_s} \quad \text{équation IV.59}$$

$\varepsilon_{co}, \varepsilon_s$ sont les constantes diélectriques de la couche organique en surface (constante du matériau pur) et de la solution respectivement.

L'interaction entre l'analyte et le ligand est gouvernée par des équations cinétiques. Dans l'hypothèse d'une cinétique du premier ordre, le taux de recouvrement par l'analyte $F(t)$ de la surface sensible en fonction du temps (taux de ligands liés aux analytes) est donné par l'équation cinétique suivante [24] :

$$F(t) = \left[\frac{k_a C}{k_a C + k_d} - F_0 \right] \times (1 - \exp[-(k_a C + k_d)t]) + F_0 \quad \text{équation IV.60}$$

avec F_0 la fraction de surface recouverte au temps initial, k_a et k_d les constantes de vitesse d'association et de dissociation respectivement, C la concentration d'analyte dans la solution.

La figure IV.38 présente la réponse cinétique du capteur pour différentes concentrations d'analyte dans la solution. Les valeurs numériques que nous avons choisies sont tirées de la littérature et sont fixées pour k_a , k_d et ε_{co} à $3 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et 1,4 respectivement [24]. Nous avons considéré la fraction de volume initial F_0 comme nulle car nous considérons qu'au temps initial, les réactions d'adhésion et de désorption n'ont pas encore commencé, la fibre étant propre au moment de l'immersion dans la solution.

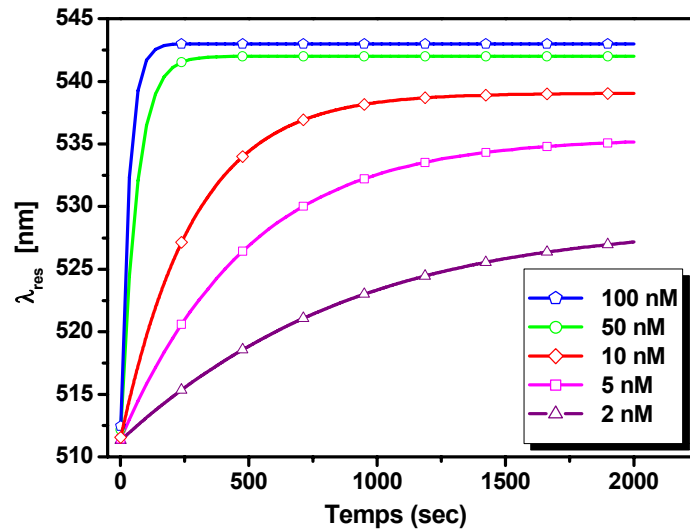


Figure IV.38 : Simulation numérique de la longueur d'onde de résonance pour cinq concentrations d'analytes. k_a , k_d , ε_{co} sont $3 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}\text{Ls}^{-1}$, $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et 1,4 respectivement.

Les graphes simulés figure IV.38 montrent clairement que la longueur d'onde de résonance λ_{res} augmente avec le temps pour se stabiliser plus ou moins rapidement à une valeur stationnaire de λ_{res} . Cette valeur est liée à l'équilibre établi entre les deux processus compétitifs d'association et de dissociation des molécules (récepteur/analyte).

Les durées et l'allure des courbes pour atteindre le plateau comme nous le montre la figure IV.38, dépendent donc de la concentration mais aussi des constantes de vitesse k_a , k_d . Un traitement informatique des courbes expérimentales SPR doit alors permettre d'extraire ces paramètres pour chaque couple ligand – analyte étudiés. De même la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint permet de quantifier la concentration de la solution en analyte.

Ensuite, des mesures des valeurs de λ_{res} à l'équilibre sont alors particulièrement intéressantes car directement liées aux concentrations en molécules cibles dans la solution. Elles pourront servir pour des mesures quantitatives de concentrations (dès lors que k_a , k_d sont déjà connues et fixées).

La figure IV.39 montre à partir de notre exemple une courbe de calibration entre concentration en molécule cible et indice de réfraction de la couche (directement lié au déplacement de la résonance plasmons de surface). L'indice de réfraction résultant à l'équilibre varie de 1,33 à 1,39 ; ce qui correspond dans notre cas à des concentrations variant de 0 à 100 nM. Nous pouvons ainsi calculer la sensibilité du capteur SPR à fibre optique en fonction de la concentration dans la gamme la plus sensible comprise entre 0 et 10 nM

$$S_{\lambda} [nM / nm] \approx \frac{\Delta C}{\Delta \lambda_{res}} = 0,38 nM / nm \quad \text{équation IV.61}$$

On notera néanmoins que la courbe n'est pas linéaire et présente une asymptote. Il sera donc nécessaire de définir en fonction de chaque application le domaine d'analyse pour éviter la saturation du capteur.

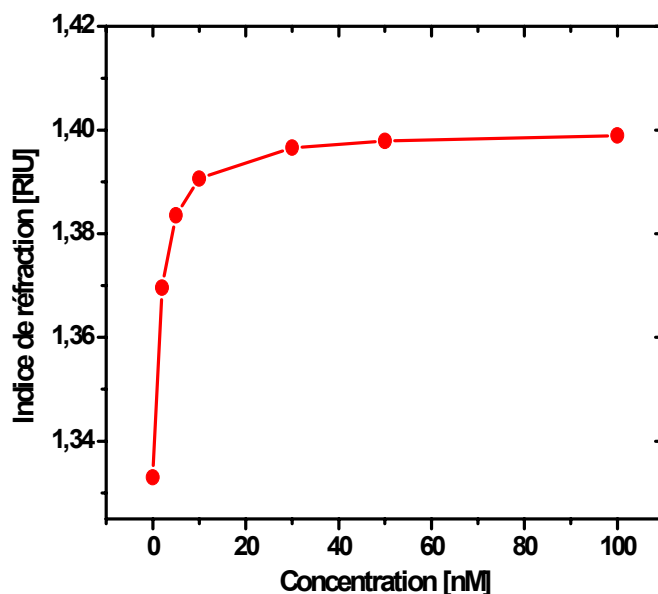


Figure IV.39 : Indice de réfraction de la couche greffée en fonction de la concentration d'analytes. Les valeurs sont prises à l'équilibre.

Nous quantifions alors la concentration en fonction de la longueur d'onde de résonance λ_{res} , mais la plupart des équipements SPR commercialisés prévoient une étape préalable de calibration et les paramètres mesurés sont convertis en des paramètres plus faciles à interpréter pour les biochimistes et biophysiciens. Par exemple la machine *Biacore* utilise l'unité de résonance RU (pour 'résonance unit') et la relie directement à une masse en nanogramme (ng) ou à une variation de concentration en nM/mL (10^{-9} moles par millilitre de solution analysées) ; cette valeur est convertie du décalage de l'angle de résonance. [25,26].

IV.6.3 — Prospectives sur les mesures temporelles

Le dispositif expérimental que nous avons développé et étudié à base de fibre optique semble tout à fait compétitif et fiable pour des applications en biologie et pour l'étude de l'environnement. Nos études se sont néanmoins limitées à des simulations de mesures « statiques » au sens où la solution n'est pas en écoulement. C'est un système simple qui doit pouvoir fonctionner pour échantillons avec de fortes constantes d'association. D'autre part, le renouvellement de l'analyte au niveau de la surface ne peut compter que sur le mouvement brownien des molécules dans le liquide. Ceci rend le système de mesure extrêmement lent (mesure sur plusieurs heures pour des solutions très diluées), à l'heure où l'on recherche des outils de diagnostic extrêmement rapides. Aujourd'hui, pour accélérer le renouvellement de matière au niveau de la zone sensible, les techniques développées sont basées sur l'utilisation d'écoulements laminaux dans des microcanaux (domaine de la microfluidique).

Il devient alors important de prendre en compte les vitesses de diffusions (loi de Fick) liées aux variations locales de concentration et la température. Notons que dans nos simulations cinétiques nous ne les avons pas prises en compte, considérant que la concentration en analyte était toujours constante [27-28].

Ainsi aujourd'hui les appareils commerciaux basés sur l'utilisation d'un prisme travaillent en processus dynamique et le contrôle par l'utilisateur de la concentration se fait par l'apport du solvant et de l'analyte par des microsystemes. Les deux se mélangent en un seul flux qui vient sur la zone sensible pour un temps suffisamment long, conduisant à la saturation. Après ce temps, un autre flux de solution « tampon » vient « laver » la zone sensible, en dissociant les analytes liés aux ligands et ainsi en la conditionnant pour une autre série d'analyse.

Ce processus de retour à l'état de référence se fait ainsi avec le temps, et il est régi par un autre régime cinétique de dissociation. Suite à l'arrivée de la solution « tampon », il n'y a plus de ligand dans la solution ce qui réduit l'équation cinétique établie auparavant à une loi exponentielle décroissante :

$$F'(t) = F_{sat} e^{-k_d \cdot t}$$

$$F_{sat} = \frac{k_a C}{k_a C + k_d} \quad \text{équation IV.62}$$

Où F_{sat} la fraction d'analytes greffés en début de processus de dissociation.

A l'aide de ces études d'association et de dissociation, nous pouvons déterminer des constantes cinétiques des interactions. Ceci est un aspect important pour la caractérisation des systèmes biologiques [28] et devra probablement être pris en compte dans notre modèle dans la suite du travail.

IV.7 — CONCLUSION

En se basant sur les résultats présentés dans ce chapitre, nous pourrions tirer les conclusions suivantes.

La sensibilité du capteur dépend de l'ensemble de paramètres qui caractérisent la fibre : l'ouverture numérique, l'indice du cœur, le diamètre du cœur ; mais elle dépend aussi de la longueur sensible, de l'épaisseur de la couche métallique et de sa nature.

L'étude numérique a permis d'analyser l'effet de chaque paramètre, individuellement, en balayant sur des larges plages. Cependant, sa réalisation pratique (chapitre III) représente souvent un compromis entre la réponse induite par chacun de ces paramètres, séparément.

La précision du capteur est plus importante pour des grandes valeurs du diamètre du cœur et ce pour des longueurs relativement courtes de la zone sensible. Notre choix s'est établi pour une longueur sensible de 20 mm et un diamètre de 400 μm .

L'épaisseur de 50 nm donne le meilleur résultat pour une bonne sensibilité (~44% d'absorption) en utilisant une couche en argent ou en or. La couche métallique d'argent montre une meilleure sensibilité dans le visible.

Les calculs et les mesures expérimentales ont permis la qualification de CFO pour des applications quantitatives montrant la possibilité du suivi de la concentration d'espèce absorbante en solution liquide.

Les simulations numériques ont mis en évidence une très faible influence de réfraction de la couche organique greffée sur la sensibilité du capteur, indépendamment de l'indice de la solution.

De plus, des études cinétiques peuvent être faites à l'aide de CFO pour des applications de biodétection, plus spécifiquement la détection des biomolécules généralement non absorbantes ou absorbantes.

D'autres voies s'ouvrent à ce travail. Par exemple, le développement de la miniaturisation dans la perspective de la fabrication de multiples capteurs avec une même sonde, évolution qui semble possible avec les techniques disponibles au laboratoire. Ou encore, plus exploratoire, le développement des éléments de reconnaissance pour les applications réelles complexes (le sang, par exemple) qui nécessite absolument la collaboration de physiciens avec des biologistes et médecins.

Références

- [1] E. Kretschmann, the determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons, *Zeitschrift für Physik* 241 (1971) 313-324.
- [2] K. Kurihara, K. Nakamura, K. Suzuki, Asymmetric SPR sensor response curve-fitting equation for the accurate determination of SPR resonance angle, *Sensors and Actuators B* 86 (2002) 49-57.
- [3] Y. Xu, B. Jones, J. Fothergill, C. Hanning, Analytical estimates of the characteristics of surface plasmon resonance fibre-optic sensors, *Journal of Modern Optics* 47 (2000) 1099-1110.
- [4] Y. Xu, A. Cottenden, B. Jones, An approximate theoretical model of surface plasmon resonance optical waveguide and fibre-optic sensor *Optical and Quantum Electronics* 37 (2005) 1129-1140.
- [5] H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1988).
- [6] D. Courjon, C. Bainier, *Le champ proche optique théorie et applications*, Springer-Verlag France (2001).
- [7] Y. Pochi, *Optical waves in layered Media*, John Wiley & Sons, New York, (1988).
- [8] F. Abeles, Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces, *Annales de Physiques* 5 (1950) 596.
- [9] Y. Xu, A. Cottenden, N. Barrie Jones, An approximate theoretical model of surface plasmon resonance optical waveguide and fibre-optic sensors, *Opt. Quantum Electron.* 37 (2005) 1129–1140.
- [10] M. Mitsushio, S. Higashi, M. Higo, Theoretical analysis of gold-deposited 437 optical fiber sensor and characterization of the gold film, *Anal. Sci.* 19 438 (2003) 1421–1426.
- [11] R. Slavík, J. Homola, J. Ctyroky, Miniaturization of fiber optic surface 440 plasmon resonance sensor, *Sensors and Actuators B* 51 (1998) 311–315.
- [12] B.D. Gupta, Anuj K. Sharma, Sensitivity evaluation of a multi-layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 40–46.
- [13] M. Campbell, *sensor systems for environmental monitoring, tome I: sensor technologies*. London, Chapman&hall (1997).
- [14] F. Bardin, *Capteur à fibre optique à gradient d'indice inversé basé sur la résonance plasmon de surface : applications à la détection d'espèces chimiques*, Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2002).
- [15] A. Sharma, B.D Gupta, Fiber optic sensor based on surface plasmon resonance with nanoparticle films, *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications* 3 (2005) 30-37.
- [16] U.C. Paek, G.E. Peterson, A. Carnevale, Dispersionless single mode light guides with α index profiles, *Bell Syst. Tech. J.* 60 (1981) 583–588.
- [17] A. Sharma, B.D. Gupta, Absorption based fiber optic surface plasmon resonance sensor: a theoretical evaluation, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 423-431.
- [18] S. Ekgasit, A. Tangcharoenbumrungsuk, F. Yu, A. Baba, W. Knoll, Resonance shifts in SPR curves of nonabsorbing, weakly absorbing and strongly absorbing dielectrics, *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 532-541.

- [19] K. Kurihara, K. Suzuki, Theoretical understanding of an absorption-base surface plasmon resonance sensor based on Kretschmann's theory, *Analytical Chemistry* 74 (2002) 696-701.
- [20] E.G. Ruiz, I. Garcez, C. Aldea, M.A. Lopez, J. Mateo, J. Alonso-Chamarro, S. Alegret, Industrial process sensor based on surface plasmon resonance (SPR): distillation process monitoring, *Sensors and Actuators A* 37-38 (1993) 221–225.
- [21] J. Quinn, S. O'Neill, A. Doyle, C. McAtamney, D. Diamond, B. MacCraith, R. O'Kennedy, Development and application of surface plasmon resonance-based biosensors for the detection of cell-ligand interactions, *Analytical Biochemistry* 281 (2000) 135-143.
- [22] C. Baird, D. Myszka, Current and emerging commercial optical biosensors, review, *Journal of Molecular Recognition* 14 (2001) 261-268.
- [23] J. Homola, S.Yee, G. Gauglitz, Surface plasmon resonance sensors: review, *Sensors and Actuators B* 54 (1999) 3-15.
- [24] J. Homola, Present and future of surface plasmon resonance biosensors: review, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 377 (2003) 528-539.
- [25] T. Davis, W. Wilson, determination of the refractive index increments of small molecules for correction of surface plasmon resonance data analytical biochemistry 284 (2000) 348-353.
- [26] www.biacore.com, Surface plasmon resonance, technology note 1.
- [27] H.P. Jennissen, T. Zumbink, a novel nanolayer biosensor principle, *Biosensors and Bioelectronics* 19 (2004) 987-997.
- [28] P. Edwards, R. Leatherbarrow, determination of association rate constants by an optical biosensor using initial rate analysis, *Analytical biochemistry* 246 (1997) 1-6.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette thèse était la réalisation et la caractérisation de capteurs à fibres optiques fondés sur le principe de résonance de plasmons de surface SPR. Cet objectif a été atteint et suite aux études présentées tout le long de ce manuscrit on peut retenir les conclusions suivantes.

Le fonctionnement de ces capteurs est fondamentalement basé sur le couplage d'une onde optique avec une onde de type plasmon de surface PS. Ce couplage dépend des propriétés optiques du milieu en contact avec le transducteur (la zone sensible de la fibre optique) ; le contrôle de la lumière injectée et transmise par la fibre constitue une signature de l'indice de ce milieu à détecter en contact avec la fibre.

Avant la réalisation des capteurs, nous avons montré la nature non-radiative des plasmons et la nécessité de développer des techniques particulières, ayant recours aux coupleurs, pour adresser les PS avec un rayonnement électromagnétique photonique. La condition de couplage PS – onde lumineuse nécessite une polarisée TM. Les modes de couplage les plus usuels en particulier les couplages par prisme ou fibre optique font appel au mode ATR (Attenuated Total Reflection).

Dans la partie expérimentale de la thèse, nous avons montré que ces transducteurs à géométrie biconique peuvent être réalisés au laboratoire par un procédé en trois étapes : gravure de la gaine, métallisation de la fibre dénudée (sans gaine), et fonctionnalisation de cette couche. Les techniques de caractérisation de surface (AFM, XPS, spectroscopie Raman) ont permis d'analyser les différentes étapes dans la fabrication de ces fibres capteurs et d'en conclure sur la nécessité d'une couche métallique de faible rugosité (inférieure à l'épaisseur) et sur l'accrochage chimique (et non pas physique) des thiols au film métallique.

Les tests expérimentaux du fonctionnement de ces capteurs, réalisés sur un banc optique mise en place au laboratoire, montrent leur haute sensibilité, le degré important de miniaturisation et le faible coût de fabrication et de maintenance, autant d'attraits pour ces transducteurs.

Nous avons établi le protocole de mesure et mené une étude paramétrique afin d'optimiser les paramètres physiques tels que l'épaisseur de la couche métallique, la nature du métal, les caractéristiques des fibres et le traitement de la couche métallique par la couche d'accrochage de thiols.

Nous avons montré que nos capteurs couvrent une gamme de détection d'indices de réfraction allant de 1,33 à 1,44 RIU ; ce qui constitue une gamme relativement large d'application à la détection de molécules.

La sensibilité de ces transducteurs varie d'une manière non linéaire pour la gamme d'indices investigués, elles atteignent $1,0 \times 10^{-4}$ RIU/nm. Les limites de détection, quant à elles, peuvent atteindre 10×10^{-4} et $5,0 \times 10^{-5}$ selon la résolution du spectromètre (10 et 0,5 nm respectivement). Les sensibilités obtenues sur des fibres à base d'argent sont supérieures par rapport à celles obtenues sur les capteurs à base d'or et elles présentent aussi des bandes d'absorption plus « pointues » permettant une meilleure précision de mesure.

En revanche, les fibres réalisées à partir d'un dépôt d'or étaient plus stables que celles réalisées avec l'argent. Il est possible de contourner le problème de stabilité en déposant une couche organique de protection. Nous avons donc réalisé des mesures avant et après le greffage

des couches d'alcanethiol sur le dépôt d'argent. Nous avons constaté qu'après ce greffage, le signal reste stable pendant une durée de 3 mois, la stabilité du dépôt d'argent seul était de quelques jours seulement.

De plus, la couche métallique est très importante, notamment son épaisseur, car la longueur d'onde de résonance se décale dans le domaine rouge spectral en l'augmentant. Ce décalage, qui évolue en fonction de l'épaisseur et la nature du métal, est un moyen très intéressant pour adapter la gamme de fonctionnement du capteur à la gamme d'indices souhaitée.

Dans la partie numérique de la thèse, nous avons simulé la réponse des capteurs en tenant compte d'une structure multicouche. Les résultats de simulations ont conforté les conclusions précédentes et ont permis d'en déduire des nouvelles.

La sensibilité du capteur dépend de l'ensemble de paramètres qui caractérisent la fibre : l'ouverture numérique, l'indice du cœur, le diamètre du cœur ; mais elle dépend aussi de la longueur sensible, de l'épaisseur de la couche métallique et de sa nature.

Par exemple, les simulations justifient le choix des paramètres expérimentaux : une longueur sensible de 20 mm, un diamètre de 400 μm et une épaisseur de 50 nm pour une réponse optimale, par le bon accord entre les deux approches.

Egalement, les calculs et les mesures ont permis la qualification de capteurs à base de fibres optiques pour des applications quantitatives montrant la possibilité du suivi de la concentration d'espèce absorbante en solution liquide.

De plus, les simulations numériques ont mis en évidence une très faible influence de l'indice de réfraction de la couche organique greffée sur la sensibilité du capteur, indépendamment de l'indice de la solution.

Nous avons montré par des études cinétiques les potentialités de ce type de transducteur pour des applications de biodétection, plus spécifiquement la détection des biomolécules.

En somme, nous avons montré la réalisation et la caractérisation de capteurs SPR de molécules puissants ayant une configuration de fibre optique miniaturisée très prometteuse. Cependant, ces capteurs doivent encore évoluer. Dans cette perspective, nous indiquons quelques lignes à suivre pour des développements futurs des systèmes SPR de détection.

L'amélioration des limites de détection passe par l'optimisation des procédés, l'amélioration des méthodes de traitement de données et de la résolution de la chaîne de mesure.

D'autre part, la poursuite du travail de fonctionnalisation et de protection des surfaces métalliques avec des molécules organiques permettrait de développer des éléments de reconnaissance pour les applications réelles complexes (e.g. le sang). Ainsi il serait possible de séparer les réponses du capteur des effets non spécifiques.

Travailler sur des couches métalliques rugueuses afin d'investiguer l'effet des plasmons localisés sur la réponse du capteur. Sur ce point nous pourrions envisager la métallisation par un procédé de pulvérisation cathodique.

Le changement de la géométrie de la zone sensible, déjà abordé au laboratoire, par la réalisation de capteurs avec une zone sensible en pointe à l'extrémité de la fibre ; notamment en s'inspirant de la réalisation de sonde pour la microscopie SNOM. Nous pouvons imaginer l'intérêt de telle conception de géométrie miniaturisée dans des domaines qui nécessite des faibles volumes (e.g. biomédecine). Grâce à cette configuration, nous pourrions réaliser un système multicapteurs composé de plusieurs microsondes sensibilisées à des espèces différentes de façon à accélérer l'analyse directe de plusieurs substances et minimiser le volume de l'échantillon.

Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de Plasmons de Surface : optimisation pour la détection d'espèces chimiques

Ce travail de thèse s'inscrit dans la recherche et le développement de capteurs chimiques. Il est motivé par un besoin toujours croissant d'outils de détection dans des domaines aussi variés que la santé, la sécurité et l'environnement. Nous présentons l'étude de capteurs fondés sur le principe de résonance plasmons de surface - SPR. L'intérêt de ce type de capteurs est principalement lié à leur grande sensibilité, leur réponse rapide en temps réel et leur grande précision sans l'utilisation de marqueurs. L'originalité de notre approche est l'utilisation de fibres optiques. Celles-ci offrent de nouveaux attraits tels la simplification de l'instrumentation et sa miniaturisation.

Dans une première partie, nous présentons une revue théorique sur les plasmons de surface à l'interface métal – diélectrique. Nous présentons ensuite une étude expérimentale en deux parties : la première décrit la réalisation et la caractérisation des capteurs SPR à fibre optique, la seconde présente l'analyse de la réponse SPR des transducteurs ainsi réalisés. En particulier nous avons caractérisé par des études systématiques l'influence de paramètres physiques importants liés au métal, à la fibre optique et au traitement de surface de la partie sensible par le greffage d'une couche de thiols.

Enfin, nous proposons une étude numérique simulant la réponse du capteur en fonction de différents stimuli. Ce modèle, basée sur le calcul de la réflectance de la lumière à l'interface d'un ensemble multicouches nous a permis de valider l'étude expérimentale et d'étendre les recherches en prenant en compte différent type de molécules cibles. En particulier, nous présentons des résultats sur des molécules absorbants ou non absorbants, greffées ou non à la surface du transducteur. Une comparaison entre résultats expérimentaux et simulations numériques valide l'ensemble du travail et nous permet finalement de proposer une configuration optimisée du capteur, en fonction de la nature de la couche métallique et de la fibre optique, ainsi que des molécules cibles à détecter.

Mots-clés : capteur à fibre optique; SPR; capteur chimique; résonance de plasmons de surface

Fiber optic sensor based on Surface Plasmons Resonance : optimization of chemical detection

Surface plasmons resonance (SPR) phenomenon has been effectively used in the last years for realizing highly sensitive sensors required in various fields such as health, security, and environment. The aim of this work is to investigate sensors based on SPR. They are very attractive due to their advantages such as high accuracy and real time monitoring. The novelty of this work is the use of optical fibers to build SPR sensors and then adding new features as device miniaturizing and remote control of the measurements.

The manuscript starts with a review of the theoretical treatment of surface plasmons. It continues with the presentation of the experimental set-up and detail the process used for sensors manufacturing. It follows the experimental characterization of the SPR response for the obtained sensors. Particularly, it has been analyzed the effect of the ultra-thin metal film, of the fiber properties and of the monolayer of thiols on the sensor sensitivity. The last part is dedicated to the numerical modelling of the sensor's response done for absorbing and non-absorbing media. This numerical study evaluates the effects of several other parameters on the sensor response, such as the thiol monolayer's refraction index effect on the SPR or kinetic studies of the absorbed organic materials (mass detection). From these numerical simulations, we demonstrate that the SPR theoretical curves agree well with experiments. The direct comparison between numerical and experimental results is used to optimize the physical parameters for the metal film and optical fiber characteristics.

Keywords: fiber optic sensor; SPR; chemical sensing; Surface Plasmons resonance

Discipline : Physique du solide